

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2014

Caractérisation d'hétérostructures polycristallines par microscopie électronique en transmission : application aux cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des Matériaux
Spécialité : Physico-chimie du solide

Eric GAUTRON

Le 24 octobre 2014, devant le jury ci-dessous

Président	M. Guy OUVRARD, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs	M. Philippe PAREIGE, Professeur, Université de Rouen M. Gilles PATRIARCHE, Directeur de recherche CNRS, LPN, Marcoussis
Examineurs	M. Daniel ABOU-RAS, Chargé de recherche, HZB, Berlin M. Daniel LINCOT, Directeur de recherche CNRS, IRDEP, Chatou M. Ludovic ARZEL, Maître de conférences, Université de Nantes M. Nicolas BARREAU, Maître de conférences, Université de Nantes M. Luc BROHAN, Chargé de recherche CNRS, IMN Jean Rouxel, Nantes

Directeur de thèse : M. Nicolas BARREAU, Maître de conférences, Université de Nantes

Pour qu'un écologiste soit élu président, il faudrait que les arbres votent.

Coluche

Remerciements

Pourquoi commencer une thèse à 33 ans ? Parce que c'est un bon âge pour « ressusciter » professionnellement, comme ça l'a été au moins pour une personne il y a deux millénaires ? Pour repousser la transition difficile entre la vie étudiante et la vie d'adulte responsable ? Pour faire un dernier bras d'honneur à mon prof principal de terminale qui m'avait dit que j'étais trop nul « même pour aller à la fac » ? Pour avoir des tickets de cinéma à 5 € ? Je ne me souviens plus de toutes mes motivations, si ce n'est l'envie de mener de bout en bout un projet de recherche et de rencontrer des gens passionnés par leur travail.

Je me souviens de la première fois où, avec anxiété, j'ai discuté avec Guy Ouvrard de la possibilité de faire une thèse. Anxiété d'autant plus grande que j'avais fait cette demande au directeur de mon ancien laboratoire à Poitiers quelques années plus tôt, sans succès. Je suis sorti de son bureau, après qu'il m'ait donné son accord, grisé par la joie de commencer mais aussi par l'ampleur de la tâche qui s'annonçait. Merci Guy de m'avoir laissé gérer le temps nécessaire à la thèse tout en conciliant mon travail au service MET.

Lors des premiers mois de ma thèse, la préparation des lames minces pour observer les cellules par MET, n'a été qu'une succession d'échecs. Sans une formation spécifique en 2010, rendue possible grâce à Daniel Abou-Ras, au Helmholtz Zentrum à Berlin, j'aurais peut être abandonné ou tout au moins perdu beaucoup de temps. Je remercie donc chaleureusement Daniel mais aussi Ullie Bloeck et Peter Schubert-Bischoff qui m'ont tous les deux offert leurs « trucs et astuces » développés depuis des années (voire des décennies pour Peter) pour réussir les préparations.

Je remercie Luc Brohan d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse sur un sujet qui n'était pas le sien, tout en sachant que relier les informations obtenues à une échelle microscopique aux caractéristiques macroscopiques de cellules « loin d'être homogènes » est peut être utopique. J'aurai eu le bonheur d'être un de ses derniers thésards à bénéficier de ses connaissances en chimie qui me paraissent sans limites. Merci d'avoir bien voulu transmettre la direction de la thèse à Nicolas Barreau après deux années tout en restant encadrant. Merci à Nicolas et Ludovic Arzel pour leur encadrement, et leur aide dans mon apprentissage du photovoltaïque qui m'était en début de thèse presque inconnu. Ils ont su me guider tout en prenant en compte mon statut un peu particulier, sans jamais me mettre de pression. Je remercie aussi les autres membres de l'équipe CESES : les responsables d'équipe successifs (Luc, Marie-Paule Besland et Guy), les permanents (avec en particulier mon ancienne

enseignante en analyse de surface en DESS en 1998 à Poitiers Sylvie Harel, et Lionel Assmann l'homme de l'ombre des bâtis de dépôts), mais aussi les anciens thésards (avec entre autres Marie Buffière avec qui j'ai connu mes premières satisfactions en caractérisation par MET des cellules CIGS, Thomas Painchaud le globe-trotter dans l'âme, Edouard Léonard pour qui le remède contre le stress avant l'oral d'une conférence est un pastis bien serré, Mathieu Tomassinni mon fournisseur quasi exclusif de cellules et avec qui j'ai grandi dans le CIGS), mais aussi les thésards en activité Thomas Lepetit, Pablo, la filière polonaise...

Je souhaite également remercier les membres du jury extérieurs à l'IMN d'avoir accepté d'examiner ce travail. Merci à Gilles Patriarche et Philippe Pareige d'en avoir été les rapporteurs, merci à Daniel Lincot et Daniel Abou-Ras d'en avoir été les examinateurs.

Merci aussi à Valérie Demange et Gilles Patriarche d'avoir accepté d'être membres du comité de suivi de thèse et de suivre mon travail chaque année. Un grand merci à Emmanuel Cadel pour ses analyses de sonde atomique (une machine qui donne des résultats extraordinaires !), à Denis Mangin pour ses analyses SIMS, à Julie Rousseau pour le STEM-EDX, à Cécile Genevois pour le STEM-EELS.

Je veux remercier aussi tous mes collègues de l'IMN avec qui je travaille depuis de nombreuses années, et surtout les METistes et les MEBistes, dont Philippe Moreau et Luc Lajaunie pour leurs conseils avisés en EELS, Nicolas Gautier pour son aide toutes ces années et plus particulièrement pendant les derniers mois de la thèse ô combien pénibles, Nicolas Stephant...pour son café tous les matins et ses connaissances en électronique, vide et histoire de France, Stéphane Grolleau (dit $\frac{3}{4}$) et Alain Barreau les anciens balayeurs, mais aussi Maïté dont la présence au CMC ne passe jamais inaperçue, Tita Marhic qui m'a formé sur les MET de l'IMN pendant un an...

Et bien sûr un grand merci à tous ceux que j'ai pu oublier mais qui ne m'en voudront pas, je l'espère.

Pour finir, je remercie toute ma famille, ma mère, mes trois sœurs, ma belle-sœur, mes beaux-frères, mes beaux-parents, mes neveux et nièces...pour avoir suivi de plus ou moins près mes activités de vieil étudiant pendant cette période qui leur paraissait interminable. Merci à ma compagne, concubine (non Ludo, nous ne sommes pas mariés) d'avoir eu la patience de me supporter pendant ces années de thèse mais aussi depuis déjà 19 ans. Lorsque j'ai commencé cette thèse, nos enfants avaient 2 et 5 ans, ils en ont maintenant 7 et 10. Martin et Clarisse, je vous souhaite d'avoir l'imagination et la volonté nécessaires pour créer une société plus humaine et plus respectueuse de notre environnement.

Sommaire

<u>Introduction générale</u>	<u>1</u>
-------------------------------------	-----------------

Chapitre 1 : Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂

1. Quelques notions sur les cellules solaires CIGSe.....	7
1.1. Bref historique ([22], [1]).....	7
1.2. Structure des cellules solaires CIGSe.....	8
2. Etude des cellules CIGSe par MET	10
2.1. Observation des défauts	12
2.2. Détermination de la composition élémentaire.....	13
2.3. Etude des structures cristallines	16
2.4. Caractérisation des interfaces.....	17
2.5. Mesure des potentiels électrostatiques	18
3. Contexte et objectifs de la thèse	20

Chapitre 2 : Synthèse des cellules et préparation des échantillons pour la MET

1. Procédés de dépôt des cellules CIGSe	29
1.1. Dépôt de la couche de CIGSe par coévaporation.....	29
1.2. Protocoles de dépôt	30
2. Préparation des échantillons pour la MET	31
2.1. Techniques de préparation	31
2.1.1. L'ultramicrotomie	33
2.1.2. L'amincissement mécanique	34
2.1.3. L'amincissement ionique	35

2.2. Artefacts de préparation.....	36
3. MET utilisés au cours de cette thèse.....	38

Chapitre 3 : Contact arrière de molybdène

1. Microstructure du film de molybdène.....	43
1.1. Echantillons St Gobain Recherche	43
1.2. Echantillons du laboratoire.....	47
2. Caractérisation de la phase intercolonnaire	51
2.1. Contraintes opératoires.....	51
2.2. Echantillons de référence	52
2.3. Comparaison avec l'échantillon déposé à haute pression d'argon.....	56
3. Détermination de la fraction volumique de la phase intercolonnaire	59
3.1. Principe de la mesure par réflectométrie X	59
3.2. Résultats expérimentaux	61
4. Origine de l'oxygène.....	66
4.1. 1 ^{ère} hypothèse : le substrat comme source d'oxygène	66
4.2. 2 ^{ème} hypothèse : l'oxygène et l'eau de l'atmosphère ambiante comme source d'oxygène	70
4.3. 3 ^{ème} hypothèse : l'oxygène et l'eau du vide résiduel dans le bâti de dépôt.....	71
5. Discussion et conclusion partielle.....	74
5.1. Microstructure des couches minces de molybdène	74
5.2. Oxydation des couches minces de molybdène	75
5.3. Diffusion du sodium à travers la couche de molybdène	76
5.4. Conclusion partielle.....	82

Chapitre 4 : Caractérisation de l'interface Mo/CIGSe

1. Caractéristiques du MoSe₂ pouvant influencer les propriétés photovoltaïques	89
1.1. Structure cristalline de MoSe ₂	89
1.2. Influence de la couche de MoSe ₂ sur les caractéristiques physiques du matériau ...	90
2. Influence des conditions de dépôt sur la structuration de la couche de MoSe₂.....	92
2.1. Température du substrat	92
2.2. Composition relative en Cu, In et Ga lors du dépôt de la couche d'absorbeur	95
2.3. Présence de sodium	95
2.4. Densité de la couche de Mo	95
2.5. Oxydation de la couche de molybdène	96
3. Morphologie des couches de MoSe₂ obtenues au laboratoire	97
3.1. Sélénisation des couches de Mo (avant dépôt du CIGSe).....	98
3.2. Influence du mode de croissance de la couche de CIGSe.....	101
3.3. Influence de la teneur en sodium.....	102
3.4. Molybdène « St Gobain Recherche ».....	106
4. Caractérisation des interfaces Mo/MoSe₂ et MoSe₂/CIGSe	107
4.1. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons (XPS)	107
4.2. Caractérisation par MET	109
5. Conclusion partielle.....	114

Chapitre 5 : Caractérisation de l'interface Mo/CIGSe

1. Présence ou absence d'une couche superficielle dans l'absorbeur CIGSe	123
1.1. Etat de l'art sur l'identification d'une couche superficielle	123
1.2. Caractérisation par diffraction électronique	125

2. Impact des variations de largeur de bande interdite sur les caractéristiques électriques	133
2.1. Structure électronique et largeur de bande interdite.....	134
2.2. Diagramme de bandes et caractéristiques électriques	138
3. Gradient de composition Ga/In.....	140
3.1. Techniques de détermination du gradient de composition.....	140
3.2. Méthode de détermination du rapport $x=[Ga]/([In]+[Ga])$	142
3.2.1. Le modèle de Drude	142
3.2.2. Calcul de E_p appliqué au CIGSe.....	143
3.2.3. Vérification expérimentale du modèle de Drude sur des poudres de CIGSe.	148
3.2.4. Différence entre valeurs expérimentales et « théoriques ».....	152
3.3. Application aux couches minces	153
3.3.1. Variations de x à partir des spectres EELS en fonction de la pression d'argon utilisée lors du dépôt de molybdène.	153
3.3.2. Comparaison avec d'autres techniques d'analyse	156
4. Discussion et conclusion partielle.....	160
4.1. Variation de x et E_g dans le CIGSe en fonction de la couche de molybdène.....	160
4.2. Relation entre le profil de x et les caractéristiques électriques	161
4.2.1. Gradient de x et barrière électronique	161
4.2.2. Origines électroniques de la baisse de V_{oc}	162
4.2.3. Origines microstructurales	163
4.3. Conclusion partielle.....	163

Chapitre 6 : Influence des alcalins sur le gradient de Ga

1. Relation entre le gradient de Ga et la diffusion des alcalins (dans le cas d'alcalins disponibles pendant la croissance).....	173
1.1. Diffusion de l'indium et du gallium.....	173
1.2. Influence du sodium sur le gradient In/Ga	174
1.3. Le potassium a-t-il le même effet ?	175

2. Résultats expérimentaux.....	176
2.1. Echantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}	176
2.2. Echantillon avec une forte teneur en K	182
2.2.1. Etude par MET	183
2.2.2. Etude par sonde atomique tomographique	187
3. Discussion et conclusion partielle.....	191
 <u>Conclusion générale</u>	 <u>195</u>

Introduction générale

Les composants électroniques font partie du quotidien de notre société moderne. Leur déploiement dans des domaines d'applications très diverses a notamment été rendu possible par leur miniaturisation [1] qui a permis de diminuer leur coût et de les intégrer dans des systèmes complexes. Cette miniaturisation a été accompagnée par le développement d'une vaste gamme de matériaux utilisée sous forme de couches minces ou d'objets nanométriques. Les couches minces présentent généralement des défauts structuraux et les matériaux qui les constituent sont souvent inhomogènes à une échelle submicrométrique. Leur caractérisation, étape nécessaire au gain en performance de ces composants, nécessite alors d'utiliser des outils permettant de les analyser à une échelle nanométrique.

Parmi ces composants électroniques, les cellules solaires sont constituées d'un empilement de couches, plus ou moins « épaisses » en fonction du type de cellules, mais dont le point commun est qu'elles contiennent toutes des objets nanométriques : cristallites, défauts de 0 à 3 dimensions, hétérogénéités chimiques, interfaces... Leur caractérisation peut s'avérer primordiale pour la compréhension des facteurs « matériau » influençant leurs caractéristiques photovoltaïques et leur impact sur l'environnement. En effet, en ce qui concerne ce dernier point, outre les rendements de conversion des cellules, deux autres paramètres importants doivent être pris en compte : l'empreinte carbone et l'EPT (Energy Payback Time). L'EPT est défini comme le temps nécessaire au système photovoltaïque pour générer l'énergie électrique équivalente à celle utilisée pour la production de ce même système.

Malgré une forte domination du silicium cristallin sur le marché du photovoltaïque actuel (80 à 90 % du marché) due principalement à l'utilisation massive du silicium dans la microélectronique depuis des décennies mais aussi à des rendements élevés (Si polycristallin : 20,4 % pour une cellule de 1 cm², Si monocristallin : 25,6 % pour 146 cm²) [2], les faibles valeurs de l'empreinte carbone et de l'EPT des cellules en couches minces justifient l'intérêt de les développer [3]. Parmi elles, les cellules à base de Cu(In,Ga)Se₂ (ou CIGSe) sont celles qui atteignent les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque (20,8 % pour une cellule de 0,5 cm²) dépassant les autres cellules en couches minces à base de CdTe (20,4 % pour une cellule de 0,5 cm²) ou de Si amorphe (10,1 % pour une cellule de 1 cm²). Même si ces valeurs sont encore éloignées de celles atteintes pour le Si monocristallin, les valeurs d'empreinte carbone et d'EPT, deux fois plus faibles pour les cellules CIGSe (environ 20 g équivalent CO₂/kwh et 1 an) que pour les cellules à base de Si monocristallin, démontrent l'importance de cette technologie.

Les cellules CIGSe sont des dispositifs particulièrement complexes :

- une cellule est constituée de près de 10 couches différentes, avec autant d'interfaces,
- la couche principale est composée d'atomes de Cu, In, Ga et Se, mais aussi d'éléments dopants et d'impuretés présents en très faible teneur qui jouent un rôle primordial sur les performances des cellules,
- toutes les couches sont polycristallines et présentent des défauts structuraux,
- la composition élémentaire de la couche de CIGSe varie aux interfaces avec les autres couches, aux joints de grains mais aussi à l'intérieur d'un même grain,
- il existe des phénomènes d'interdiffusion entre les couches,
- la croissance de chacune des couches peut être influencée par les couches adjacentes.

La complexité du dispositif photovoltaïque et la faible taille des objets à étudier imposent donc d'utiliser des outils permettant leur caractérisation à une échelle nanométrique. Parmi ces outils, le microscope électronique en transmission (MET) semble être l'un des plus appropriés puisqu'il permet, grâce aux techniques d'analyses qui lui sont associées, d'obtenir des informations comme par exemple la morphologie, la composition ou la structure cristalline avec une résolution spatiale pouvant être subnanométrique. Le couplage, sur une même cellule, des résultats obtenus par MET et de ses caractéristiques électriques devrait permettre, *in fine*, de proposer des pistes à l'amélioration des performances des dispositifs photovoltaïques.

L'objectif de cette thèse est d'utiliser des méthodes d'analyse, parfois inédites dans le domaine du CIGSe, à partir de techniques MET « classiques » afin d'en extraire des résultats qui seront confrontés aux caractéristiques photovoltaïques des cellules. Le premier chapitre présentera brièvement la structure des cellules CIGSe ainsi que leur étude par MET dans la littérature. Après avoir détaillé la difficile préparation des échantillons pour la MET (chapitre 2), nous allons caractériser la couche de molybdène qui sert de contact électrique arrière à la cellule et permet de contrôler la diffusion d'alcalins dans le CIGSe (chapitre 3), puis la couche de disélniure de molybdène qui se forme à l'interface entre la couche de Mo et celle de CIGSe (chapitre 4). Ensuite, deux cellules déposées sur deux couches de molybdène laissant plus ou moins diffuser le sodium et le potassium, et présentant des caractéristiques photovoltaïques différentes, seront caractérisées (chapitre 5). Une différence de gradient du rapport In/Ga sera mise en évidence dans ces deux cellules par une nouvelle méthode basée sur la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). La relation entre ce gradient et

la variation des caractéristiques électriques des cellules sera discutée. Le chapitre 6 sera dédié à l'étude de l'influence des alcalins sur ce même gradient. Lorsque ce sera nécessaire d'autres techniques locales, comme la sonde atomique tomographique, ou moins résolues, comme la réflectométrie X ou la spectrométrie de masse des ions secondaires, seront utilisées.

- [1] G.E. Moore, *Electronics*, Volume 38, Number 8, April 19, 1965.
- [2] Martin A Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 44). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22(7):701–710, 2014.
- [3] M.J. de Wild-Scholten. Energy payback time and carbon footprint of commercial photovoltaic systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119(0):296 – 305, 2013. Thin-film Photovoltaic Solar Cells.

Chapitre 1

Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2

Dans ce chapitre d'introduction, les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe) vont être brièvement décrites. Puis les types d'informations que la microscopie électronique en transmission a permis d'obtenir dans la littérature seront rappelés. Enfin la problématique de cette thèse sera énoncée.

1. Quelques notions sur les cellules solaires CIGSe

1.1. Bref historique ([22], [1])

En 1839, Edmond Becquerel présente lors d'une séance de l'Académie des sciences son « Mémoire sur les effets photoélectriques produits sous l'influence des rayons solaires » [6], travaux réalisés avec son père Antoine. Il conclut en ces termes : « *Des rayons qui accompagnent les rayons les plus réfrangibles de la lumière solaire, font éprouver à des lames métalliques plongées dans un liquide, une action telle, qu'il en résulte des effets électriques auxquels on ne peut attribuer une origine calorifique* ». L'effet photoélectrique est pour la première fois énoncé et mis en évidence expérimentalement. La découverte de l'effet photovoltaïque sur un système tout solide peut être attribuée à Adams et Day qui, en 1877, ont mesuré un photocourant entre des contacts de platine scellés sur une tige de sélénium. Le premier instrument photovoltaïque, un photomètre à base d'une fine couche de sélénium prise en sandwich entre une couche de fer et une couche d'or semi transparente, est fabriqué 6 ans plus tard par Fritts.

Après ces découvertes expérimentales, de nouveaux concepts théoriques vont donner les bases d'une compréhension de l'effet photovoltaïque. Tout d'abord Max Planck montre en 1900 que faire l'hypothèse que l'énergie électromagnétique ne peut prendre que des valeurs discrètes permet d'expliquer les courbes expérimentales de rayonnement du corps noir, ce qui avait échoué avec le caractère continu donné par la physique classique. Albert Einstein se base ensuite sur les résultats de Planck pour formaliser la nature corpusculaire de la lumière. Dans son article « *Sur un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière* » [11], il va décrire les bases de l'effet photovoltaïque : « *Selon la compréhension du fait que la lumière d'excitation consiste en quanta d'énergie, la génération de rayons cathodiques par la lumière peut être conçue comme suit. Des quanta d'énergie pénètrent la couche de surface du solide, et leur énergie est transformée, au moins partiellement, en énergie cinétique des électrons. L'image la plus simple est celle où le*

quantum de lumière donne la totalité de son énergie à un seul électron (...) en quittant le solide chaque électron doit faire une quantité de travail P (caractéristique de ce solide) ».

Le développement technologique des cellules photovoltaïques modernes débute en 1954 dans les laboratoires Bell avec les travaux de Chapin, Fuller et Pearson sur la jonction p-n dans le silicium monocristallin ; ils obtiennent un rendement de conversion de 6%. La même année une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ est produite avec le même rendement dans un laboratoire de l'American Air Force. En 1974, encore dans les laboratoires Bell, Wagner travaille sur des détecteurs large bande pour la spectroscopie dans le visible et le proche infrarouge à base de $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ [38]. Il écrit : « *La réponse spectrale large bande indique aussi que de tels dispositifs peuvent finalement être des convertisseurs d'énergie solaire viables* ». Deux ans plus tard Kazmerski et al. [16] publient les résultats de la première cellule $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ en couche mince (avec des rendements de l'ordre de 4 à 5%). C'est le début du développement des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 .

1.2. Structure des cellules solaires CIGSe

Dans ce paragraphe, chaque couche d'une cellule CIGSe typique va être brièvement décrite. Pour chacune d'entre elles, des informations complémentaires pourront être données afin de spécifier les caractéristiques des cellules synthétisées au laboratoire. L'image de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en section transverse présentée sur la Figure 1 illustre l'empilement des couches d'une cellule du laboratoire.

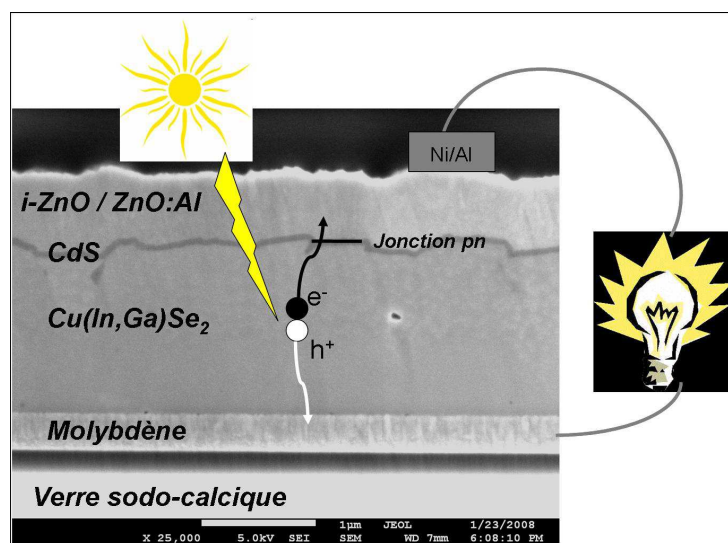


Figure 1 : image MEB en section transverse d'une cellule CIGSe synthétisée au laboratoire.

Une cellule solaire CIGSe est constituée des éléments suivants :

- **Le substrat.** Le plus couramment utilisé est le verre sodo-calcique. Des substrats à base de métal ou de polymère [17] peuvent également être employés pour des applications nécessitant des cellules légères ou flexibles. Les substrats qui ont été utilisés dans les cellules étudiées au cours de cette thèse sont des verres sodo-calcique de 3 mm d'épaisseur de St Gobain ou tout simplement des lames de microscope optique standard de 1 mm d'épaisseur de la société RS France. Ce type de substrat conserve une bonne rigidité à des températures de l'ordre de 550 °C lors du dépôt des couches supérieures et a également un coefficient d'expansion thermique proche du CIGSe. Le verre sodo-calcique n'est pas du tout un matériau inerte, il va au contraire être une source d'oxydes (de Na, K, Ca, Mg...) qui peuvent diffuser à travers l'ensemble de la cellule. Le sodium est l'un des éléments qui va le plus diffuser. Il va avoir un fort impact sur les caractéristiques structurales et électriques de la cellule. Afin de mieux contrôler la diffusion du sodium, une barrière de diffusion peut être déposée sur le verre avant le dépôt des autres couches, le sodium étant ensuite introduit sous forme externe. Au laboratoire nous avons choisi de contrôler cette diffusion en ajustant la perméabilité de la couche suivante.
- **Le contact électrique arrière.** Cette couche de molybdène a une épaisseur comprise entre 0,5 et 1 μm . Elle est généralement déposée par pulvérisation cathodique en courant continu. Les paramètres de dépôt ont une forte influence sur l'adhésion de la couche de molybdène sur le substrat ainsi que sur sa conductivité électrique. Comme évoqué précédemment, cette couche va permettre d'ajuster la diffusion du sodium du substrat vers le reste de la cellule. Le chapitre 3 sera dédié à la caractérisation de la couche de molybdène. Il faut ajouter qu'une couche de disélénure de molybdène (MoSe_2) va se former à l'interface avec le CIGSe. Cette interface sera étudiée plus en détail au cours du chapitre 4.
- **L'absorbeur.** Cette couche est le lieu de la formation des paires électrons-trous. Le CIGSe est un semi-conducteur de type P ; son gap direct lui permet d'avoir un coefficient d'absorption optique élevé et donc une épaisseur de quelques microns suffit pour collecter la majorité des photons incidents. La variation de la teneur relative en In et Ga permet de faire varier sa largeur de bande interdite entre 1,04 eV (pour CuInSe_2) et 1,68 eV (pour CuGaSe_2). Des protocoles de dépôt, qui permettent d'atteindre de meilleurs rendements de conversion photovoltaïque, ont été développés pour faire varier le gradient In/Ga dans la couche. Les protocoles utilisés pour le dépôt

des couches de CIGSe au laboratoire seront précisés dans le chapitre 2. La caractérisation du gradient In/Ga sera réalisée dans le chapitre 5. L'influence non seulement du sodium, mais aussi du potassium, sur ce gradient sera abordée dans le chapitre 6.

- **La couche tampon.** La couche tampon la plus utilisée encore aujourd'hui est une couche de CdS de quelques dizaines de nms d'épaisseur déposée par bain chimique. Cette couche joue un rôle primordial dans la jonction p-n mais protège également la surface de la couche de CIGSe lors du dépôt des couches suivantes qui est généralement un dépôt par voie physique. La toxicité du Cd ainsi que sa largeur de bande interdite relativement faible (2,4 eV) ont toutefois amené de nombreux groupes à travailler sur des matériaux alternatifs exempts de Cd tels que l' In_2S_3 , le Zn(O,S) ou le Zn(Mg,O) . D'autres techniques de dépôt sont également développées (voir [25] pour une revue de ces couches tampon alternatives et des techniques de dépôt associées). Le laboratoire utilise en « routine » une couche de 50 nm de CdS déposée par voie chimique mais a également développé des couches alternatives à base d'In et de Zn.
- **Le contact électrique avant.** Les matériaux les plus utilisés sont les oxydes conducteurs transparents (TCO) suivants : $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (ITO) et ZnO:Al fortement dopés. Ils permettent d'assurer une bonne conductivité latérale du courant vers des contacts métalliques Ni/Al qui vont collecter les électrons. Une couche de ZnO non dopé est ajoutée sur le CdS avant le dépôt du TCO. Cette couche fortement résistive permettrait notamment de limiter les effets des défauts de la couche de CdS comme les « pinholes ». Les contacts standards utilisés au laboratoire sont : i-ZnO (50 nm) et ZnO:Al (300 nm) déposés par pulvérisation cathodique Radio Fréquence (RF) et grilles Ni (50 nm)/Al (2 μm).

2. Etude des cellules CIGSe par MET

Très rapidement après les premières cellules $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ la communauté scientifique travaillant sur ce sujet a compris l'intérêt d'étudier les matériaux à l'échelle micrométrique et nanométrique pour comprendre des phénomènes plus macroscopiques, comme le sont les variations de rendement photovoltaïque. La MET est ainsi utilisée depuis plus de 35 ans pour

caractériser les couches des cellules comme le montrent l'image et le cliché de diffraction électronique réalisés par Fleming en 1978 (Figure 2).

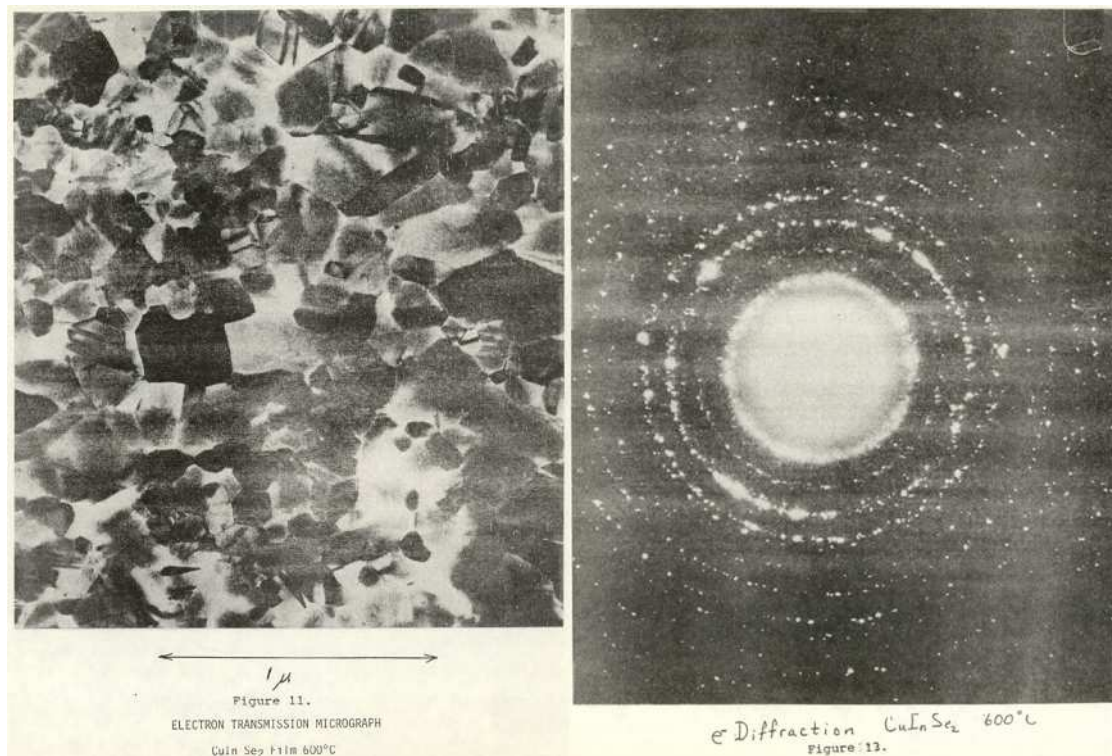


Figure 2 : image MET et cliché de diffraction électronique datant de 1978 d'une cellule à base de CuInSe_2 (extrait de [12])

Les applications de la MET à l'étude des cellules CIGSe ont, depuis, énormément évolué, et continuent de le faire, avec les avancées techniques en instrumentation mais aussi avec les développements théoriques. Une vision globale des différentes techniques et des théories qui leur sont associées peut être trouvée dans l'ouvrage de Williams et Carter [40]. Quelques articles et ouvrages passent en revue la caractérisation des cellules CIGSe par MET : on peut par exemple trouver dans [26] les principes des techniques d'imagerie, de diffraction, de spectroscopie et d'holographie électroniques, dans [44] et [2] des exemples d'informations obtenues avec la MET sur les cellules solaires en couches minces à base de chalcogénures ou dans [23] des avancées instrumentales récentes comme le correcteur d'aberration sphérique ou le monochromateur qui permettent d'envisager de nouvelles caractérisations.

Il est possible de séparer les caractérisations des cellules par MET décrites dans la littérature en fonction des techniques utilisées, nous avons choisi de les classer par applications. Pour chacune d'entre elles, seules quelques références seront données.

2.1. Observation des défauts

Les couches minces de chalcopyrite présentent des défauts de 0 à 3 dimensions. Les défauts plans (macles, fautes d'empilement, défauts d'intercroissance, domaines d'antiphase) sont probablement ceux qui ont été les plus étudiés. Ces défauts ont été caractérisés en imagerie MET en champ clair (« Bright Field-Transmission Electron Microscopy » : BF-TEM) et en champ sombre en faisceau faible (« Dark Field-Transmission Electron Microscopy » : DF-TEM) ([41] pour le composé CuIn_3Se_5), par imagerie haute résolution (« High Resolution-Transmission Electron Microscopy » : HRTEM) ([37] pour le composé CuInSe_2) et par champ sombre annulaire à grand angle (« Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark Field » : STEM-HAADF) (observation de macles dans CuInSe_2 , sans ([45]) et avec ([42]) correcteur d'aberration sphérique). Les dislocations dans CIGSe ont été observées par BF-TEM en vue plane ([15]) et en section transverse ([10]). Les défauts à 3 dimensions que sont les cavités dans les couches CIGSe ont également été caractérisés ([21]). De nombreux défauts ponctuels sont présents dans les couches CIGSe (lacunes en Cu et Se : V_{Cu}^- , V_{Se}^{2+} , défauts d'antisite : $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$, $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-}$..., défauts extrinsèques dus à des impuretés : Na_{Cu} , O_{Se} ...). Certains de ces défauts ponctuels n'ont pu être mis en évidence par MET que récemment sur des microscopes à très hautes performances. Tanaka *et al.* [33] ont observé les colonnes atomiques de Cu, In et Se du composé CuInSe_2 individuellement selon [100] (Figure 3) par STEM-HAADF sur un microscope Jeol R005 (cathode froide à effet de champ « cold Field Emission Gun » : cold-FEG, correcteur d'aberration sphérique, résolution STEM <50 pm) [32]. Le signal en HAADF étant lié au numéro atomique (proportionnel à $Z^{1.7}$ environ), la mesure de l'intensité de chaque colonne leur a permis d'estimer les taux d'occupation des sites d' In_{Cu} et de Cu_{In} .

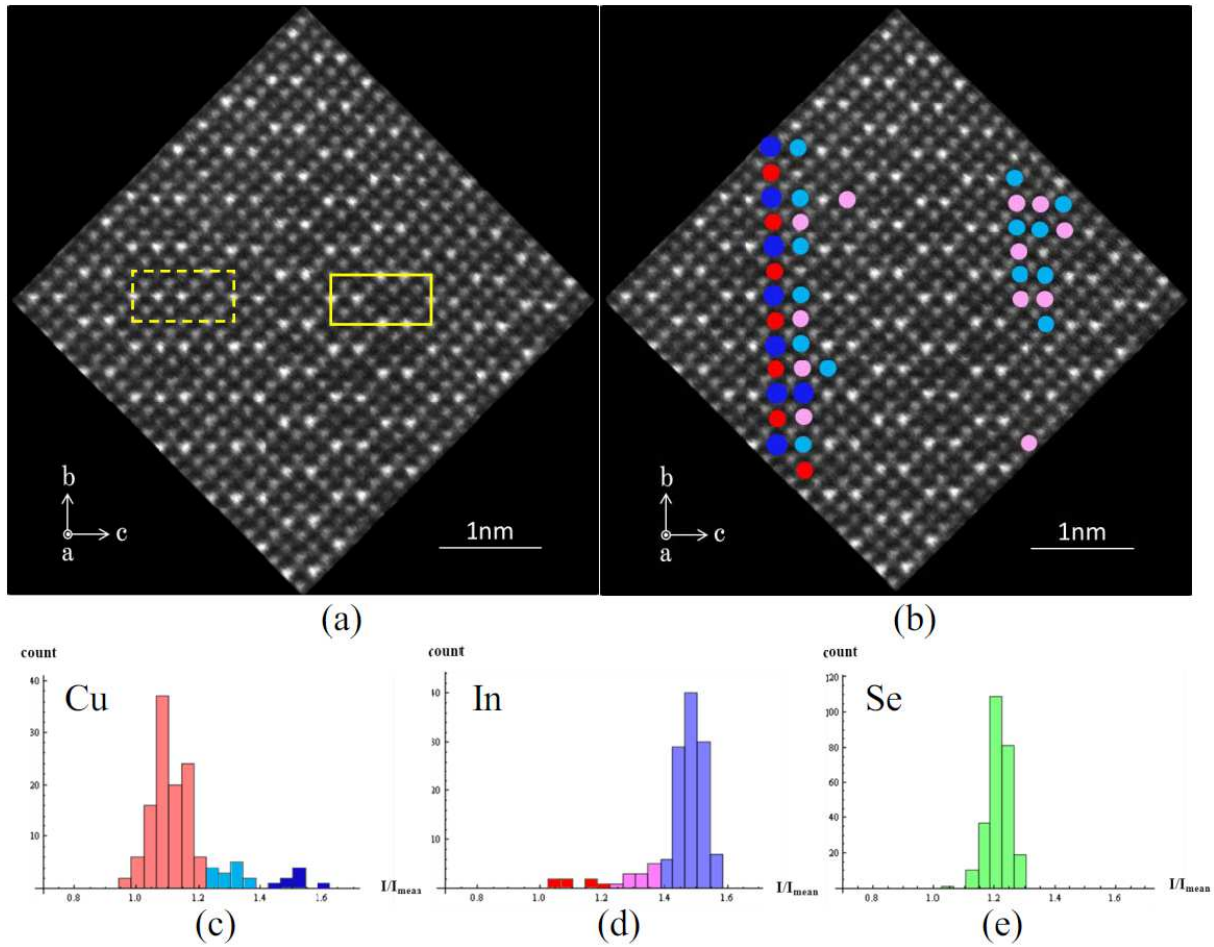


Figure 3 : (a) Image STEM-HAADF de CuInSe_2 selon $[100]$. Les rectangles en trait plein et en pointillés représentent respectivement des zones sans et avec défauts. (c) à (e) : histogrammes des intensités des colonnes de Cu, In et Se. Les intensités (normalisées par l'intensité moyenne de l'image) des colonnes sans défauts de Cu, In et Se sont 1,09, 1,49 et 1,21. La distribution des intensités des colonnes de cuivre s'étend à celle des colonnes d'In, correspondant aux défauts In_{Cu} , et réciproquement la distribution des intensités des colonnes d'In s'étend à celle des colonnes de Cu, correspondant à Cu_{In} . (b) Position des colonnes avec défauts (avec le code couleur utilisé dans les histogrammes). (extrait de [33])

2.2. Détermination de la composition élémentaire

Plus d'une dizaine d'éléments sont présents dans les cellules CIGSe (Mo, Se, Cu, In, Ga, Cd, S, Zn, O, Al...), sans compter ceux présents sous forme de traces ou d'impuretés (Na, K...). La complexité des cellules nécessite de pouvoir déterminer les compositions chimiques de chacune des couches qui les constitue mais aussi les variations de composition dans et entre les couches à une échelle nanométrique.

La spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (« Energy Dispersive X-ray spectroscopy » : EDX) est la technique la plus utilisée dans le domaine du CIGSe. Elle a été appliquée pour l'identification de phases (comme par exemple le MoSe_2 dans [36]),

l'acquisition de profils élémentaires [13] ou bien la caractérisation à l'échelle nanométrique (par exemple l'identification de nanodomaines riches ou pauvres en Cu dans les grains de CIGSe [46]).

La perte d'énergie des électrons peut être exploitée sous deux formes pour obtenir des compositions élémentaires : l'imagerie filtrée en énergie (« Energy Filtered Transmission Electron Microscopy » : EFTEM) et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (« Electron Energy Loss Spectroscopy » : EELS). Les images EFTEM permettent d'avoir une répartition élémentaire semi-quantitative, comme le montrent par exemple celles acquises aux interfaces ZnO/CdS/CIGSe sur la Figure 4 [47].

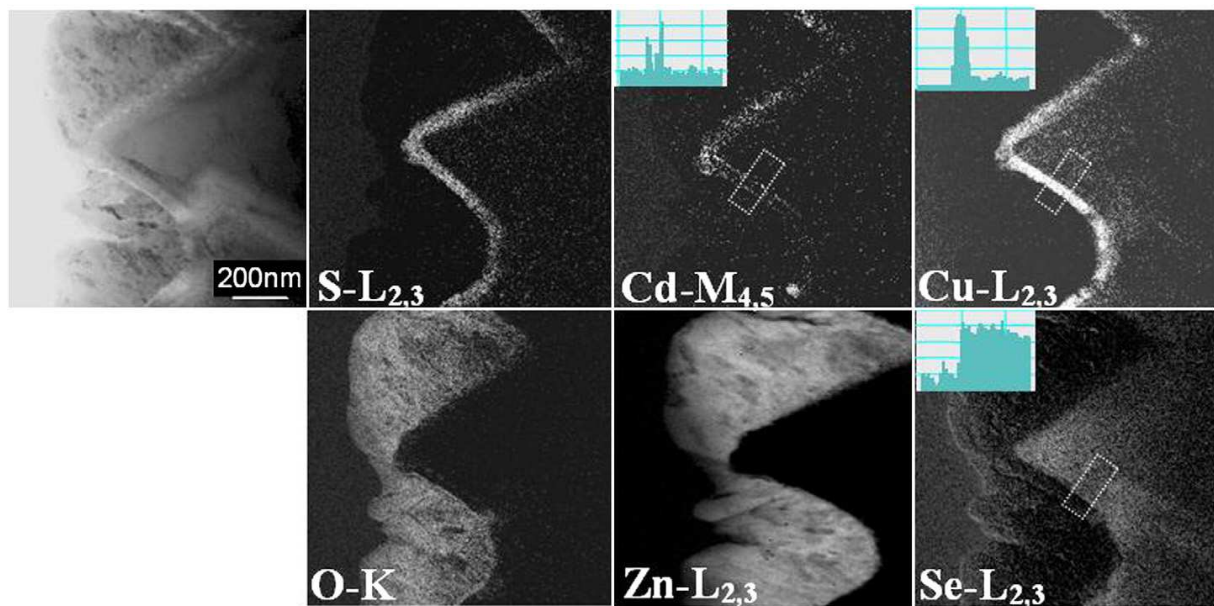


Figure 4 : images EFTEM des éléments S, Cd, Cu, O, Zn et Se aux interfaces ZnO/CdS/CIGSe (extrait de [47])

Grâce aux développements des correcteurs d'aberrations sphériques et des spectromètres EELS, il est possible d'obtenir des compositions élémentaires à une échelle subnanométrique. Abou-Ras *et al.* [5] ont ainsi pu montrer par EELS l'anticorrélation qui existe entre le signal de Se et celui de l'O, mais aussi entre le signal du Cu et celui de l'In sur une largeur de 1-2 nm autour d'un joint de grains (avec un microscope corrigé Nion UltraSTEM 100 et un spectromètre Gatan Enfina) (Figure 5). Sur le même appareil, Mendis *et al.* [24] ont analysé des colonnes d'atomes individuelles par EELS, non pas sur le composé CIGSe mais sur la kesterite (Figure 6). Malgré des artefacts possibles comme l'élargissement du faisceau dans l'échantillon, ces résultats sont prometteurs pour l'analyse élémentaire des couches à l'échelle atomique.

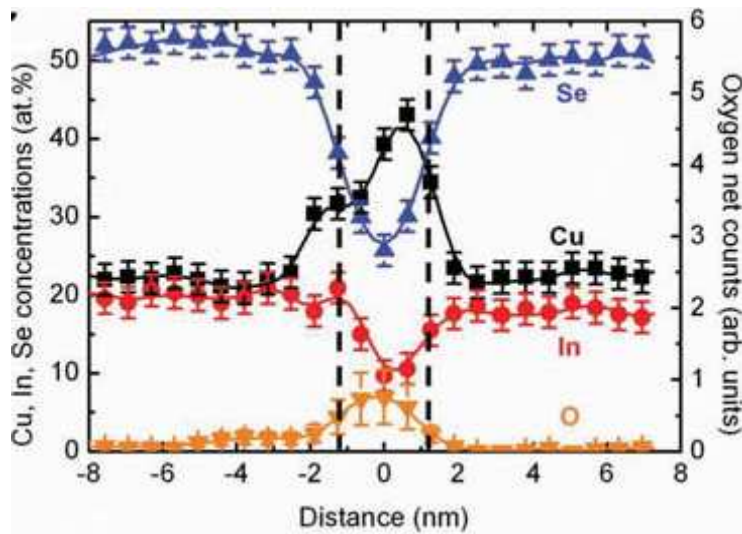


Figure 5 : profils élémentaires à la traversée d'un joint de grains de CuInSe_2 (extrait de [5])

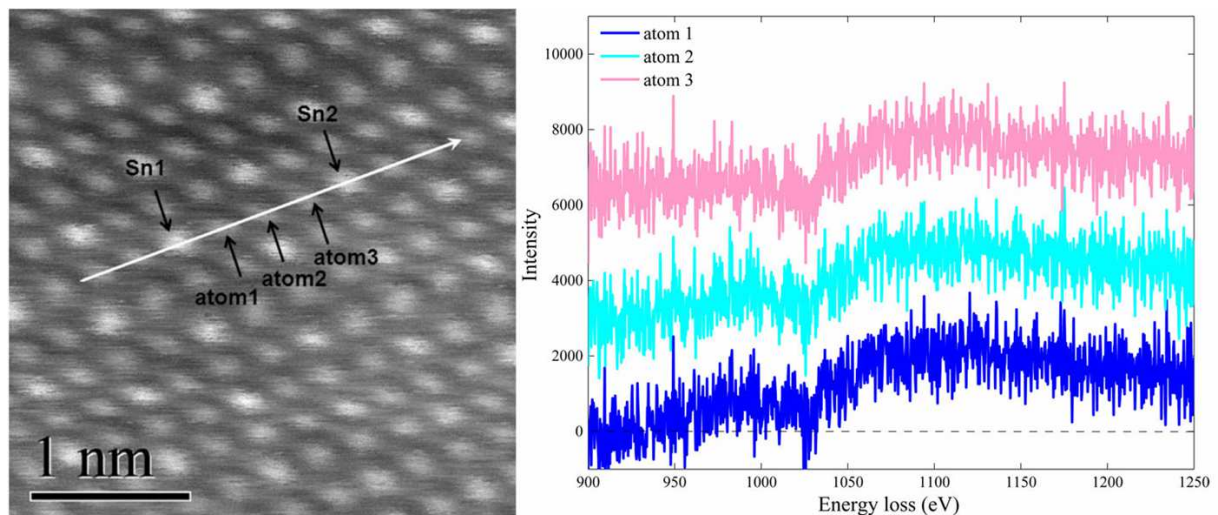


Figure 6 : image HAADF de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ selon $[010]$ et spectres EELS des colonnes atomiques repérées sur l'image (seuils Cu L à 931 eV et Zn L à 1020 eV environ) (extrait de [24])

La diffraction électronique peut dans certains cas être utilisée pour déterminer des compositions atomiques. Dans le cas du CIGSe, la variation du rapport In/Ga entraîne celle des paramètres de maille. Les intersections des lignes sombres de HOLZ (« Higher Order Laue Zone ») présentes dans le disque central en diffraction électronique en faisceau convergent (« Convergent Beam Electron Diffraction » : CBED) sont sensibles à ces variations de paramètres de maille comme le montrent les simulations sur la Figure 7 [39]. Malheureusement les positions de lignes sont également sensibles aux contraintes, rendant

cette méthode délicate pour la détermination du rapport In/Ga dans des couches minces polycristallines.

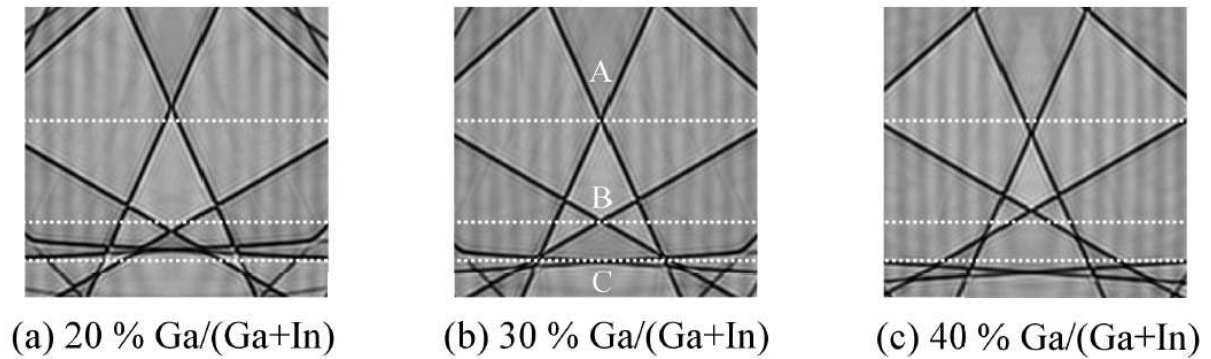


Figure 7 : clichés CBED de CIGSe selon [401] en fonction du rapport Ga/(Ga+In). Les lignes en pointillés servent de repères à la variation des positions des intersections des lignes de HOLZ (extrait de [39])

2.3. Etude des structures cristallines

Excepté le substrat de verre amorphe, toutes les couches des cellules CIGSe sont polycristallines. La diffraction électronique a donc tout naturellement été utilisée pour déterminer l'orientation préférentielle des couches ou l'orientation relative entre deux couches ou deux grains ([19]), mais aussi étudier la structure chalcopryrite ([18], [31]) et celle des composés déficitaires en cuivre ([41], [43], [34]).

Dans la majorité des publications du domaine du CIGSe, les informations extraites des clichés de diffraction électronique ne sont liées qu'à la position des taches de diffraction. En effet la forte interaction électrons-matière rend les intensités de ces taches dans les clichés de diffraction électronique difficilement interprétables. Cependant la technique de précession électronique [35] permet d'approcher les conditions cinématiques. Cela rend alors les intensités exploitables puisqu'elles sont directement proportionnelles aux facteurs de structures. La seule publication appliquant cette technique au CIGSe est celle de Souilah *et al.* [30]. Elle leur a permis d'identifier le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ d'un grain de CIGSe pauvre en Cu (de structure stannite), en s'affranchissant des phénomènes de double diffraction rencontrés dans des conditions dynamiques (Figure 8). La groupe d'espace de la structure chalcopryrite est quant à lui $I\bar{4}2d$.

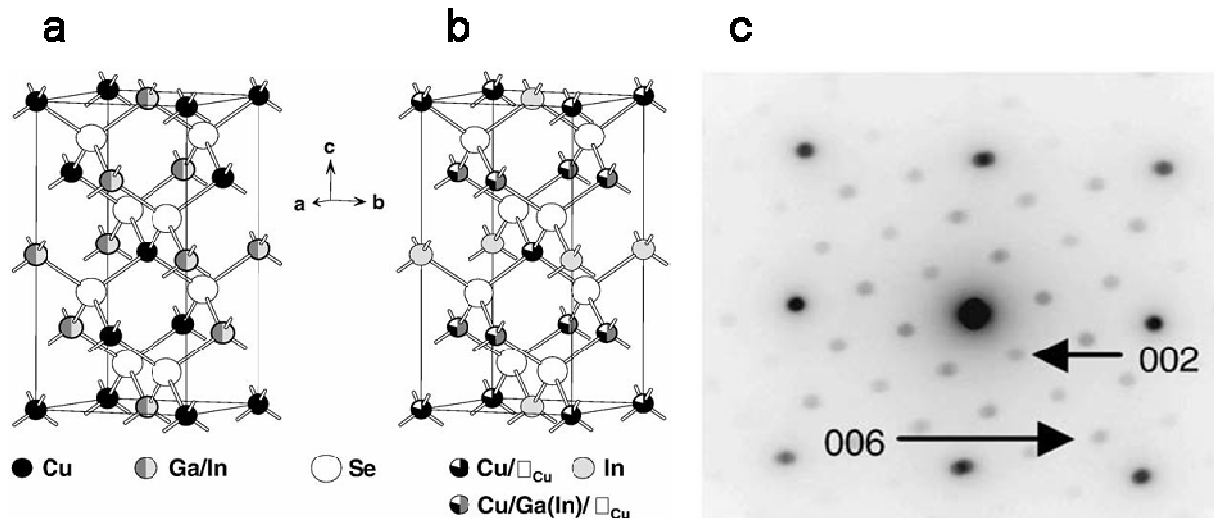


Figure 8 : Modèles structuraux de la structure chalcopyrite (a) et stannite (b). (c) Cliché de diffraction électronique selon [110] d'un composé pauvre en cuivre. La présence des taches 002 et 006, et l'utilisation de la précession électronique ont permis de confirmer le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ (extrait de [30])

2.4. Caractérisation des interfaces

L'empilement successif des couches donne lieu par définition à des interfaces. Celle entre le contact électrique arrière et l'absorbeur, ainsi que celle entre l'absorbeur et la couche tampon ont été particulièrement étudiées par MET. L'épaisseur, la composition et l'orientation de la couche de MoSe_2 qui se forme entre le Mo et le CIGSe ont été caractérisées, par exemple par Abou-Ras *et al.* [3]. Pour l'autre interface, Lei *et al.* [20] ont montré, pour une couche de CdS déposée par bain chimique (« Chemical Bath Deposition » : CBD), uniquement à partir de résultats de MET, l'insertion de Cu dans le CdS et de Cd dans le CIGSe. La MET a également permis de comprendre les différences de caractéristiques photovoltaïques entre les cellules avec des couches tampon déposées soit par CBD, soit par voie physique (« Physical Vapor Deposition » : PVD) dans le cas du CdS [4]. Ce type d'étude a également été mené au laboratoire avec une couche alternative de Zn(O,S) dans le cadre de la thèse de Marie Buffière [7]. Nous avons ainsi pu montrer la relation entre le type de dépôt (CBD et PVD), le rapport atomique $[\text{S}]/([\text{O}]+[\text{S}])$ et la microstructure des couches (Figure 9). Cela a permis de comprendre les variations de rendement photovoltaïque entre les différentes cellules. Les résultats ont été publiés dans [14] et [8].

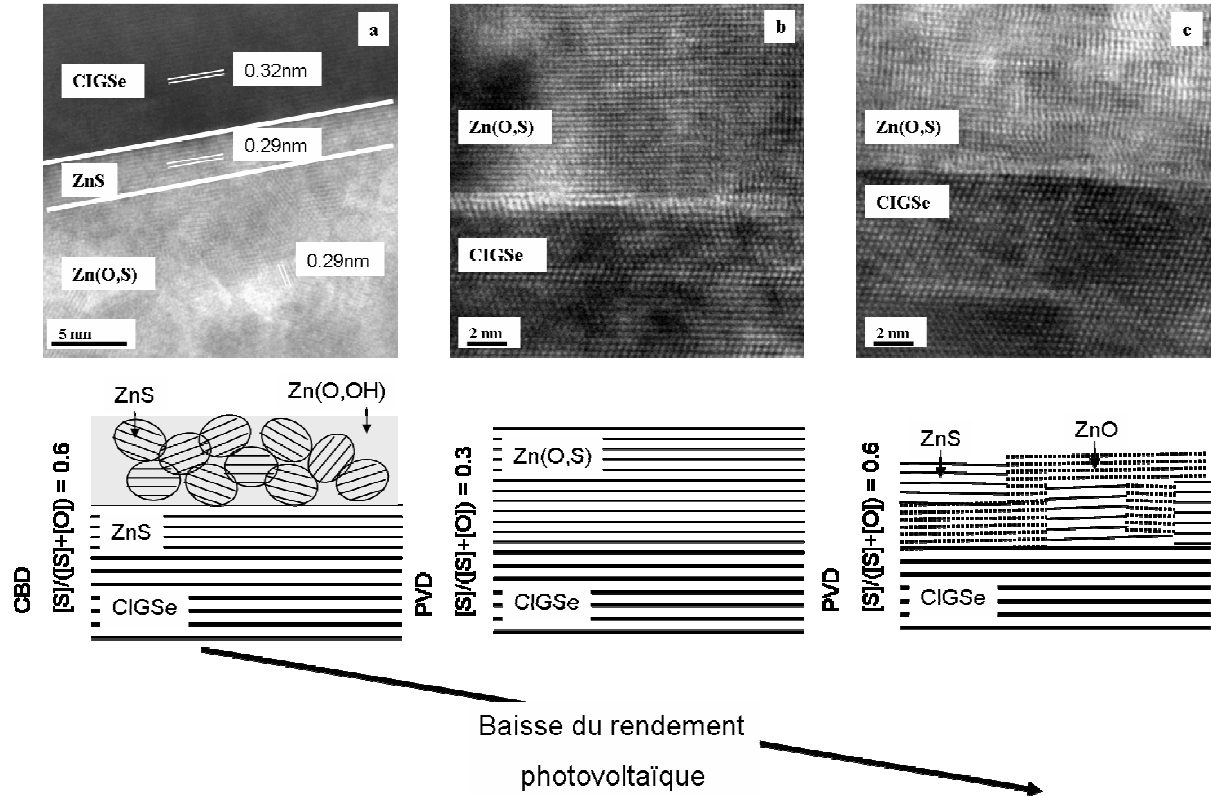


Figure 9 : images HRTEM des interfaces CIGSe/Zn(O,S) pour des couches de Zn(O,S) déposées par CBD avec un rapport atomique $[\text{S}]/([\text{O}]+[\text{S}])=0,6$ (a) et déposées par PVD avec $[\text{S}]/([\text{O}]+[\text{S}])$ valant 0,3 (b) et 0,6 (c). En bas, modèles de croissance des couches correspondants.

2.5. Mesure des potentiels électrostatiques

En MET conventionnelle, seul le carré du module de la fonction d'onde image est mesuré, l'information contenue dans le déphasage dû à l'interaction entre l'onde incidente et l'échantillon ne peut pas être exploitée. L'holographie électronique permet de retrouver l'amplitude mais aussi la phase de la fonction d'onde en faisant interférer l'onde image avec une onde cohérente. Parmi les techniques d'holographie électronique, deux ont été utilisées pour caractériser les cellules CIGSe.

L'holographie électronique « off-axis » avec un biprisme de Möllenstedt a été utilisée par Sandino pour tenter de mesurer des différences de potentiel dans les cellules solaires Si et CIGSe [27]. Dans le cas d'une cellule solaire, si l'acquisition a lieu dans des conditions cinématiques, la phase de l'onde électronique extraite d'un hologramme peut être directement reliée à la somme du potentiel interne moyen (défini comme la superposition des potentiels atomiques et des concentrations locales des charges dues aux liaisons) et du potentiel de la jonction sous stimulus (illumination ou tension appliquée). Le caractère polycristallin de la couche de CIGSe ne permet pas de répondre à cette condition cinématique. A partir de

l'acquisition d'hologrammes avec et sans stimulus, il est cependant possible d'extraire le potentiel de jonction indépendamment du potentiel interne, de l'orientation des grains et des artefacts de préparation de l'échantillon. La réussite de cette méthode repose sur le fait que les paramètres microscope et échantillon restent exactement les mêmes entre les 2 acquisitions, ce qui n'est pas le cas sous illumination à cause du chauffage de l'échantillon qui modifie les conditions dynamiques. Une autre difficulté est liée à la génération de porteurs de charge sous le faisceau d'électrons qui va influencer la mesure du potentiel de la jonction pn tout comme leur recombinaison sur les surfaces latérales riches en défauts. Enfin la présence d'un substrat en verre entraîne des effets de charge sous le faisceau d'électrons et ne permet pas d'acquérir des hologrammes ; un substrat conducteur doit donc être substitué. Si les résultats expérimentaux sont confirmés qualitativement par des simulations, leur quantification semble difficile à obtenir.

La deuxième technique d'holographie utilisée dans le domaine du CIGSe est l'holographie électronique « in line » [29]. Elle a permis de mesurer les variations de potentiels électrostatiques à travers les joints de grains et autour des dislocations, et de les attribuer à des variations locales de composition ou de densité atomique. Schmidt *et al.* [28] ont ainsi montré qu'un puits de potentiel existe aux joints de grains et que son amplitude augmente lorsque la symétrie du joint diminue. Dietrich *et al.* [9] ont eux aussi montré l'existence de puits de potentiel (Figure 10) aux dislocations mais seulement pour certaines d'entre elles.

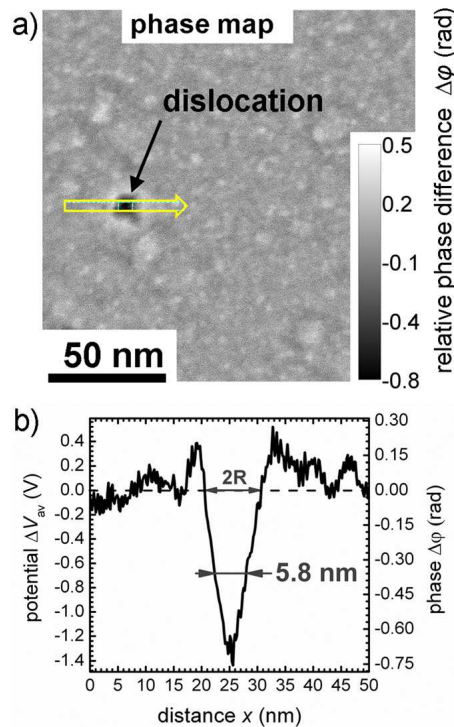


Figure 10 : (a) variations spatiales du déphasage obtenu par holographie « in line » autour d’une dislocation. La flèche jaune localise les profils des déphasages et des variations de potentiel électrostatique donnés en (b) (extrait de [9])

3. Contexte et objectifs de la thèse

Le nombre de couches minces d’une cellule CIGSe, ainsi que le nombre de paramètres ajustables lors de leur synthèse, rendent la compréhension des phénomènes macroscopiques comme le sont les variations des caractéristiques photovoltaïques, extrêmement complexe. Il est donc nécessaire de décorréler certaines origines possibles pour mieux appréhender certains effets : on ne peut pas par exemple espérer comprendre la baisse du rendement photovoltaïque de cellules en faisant varier les conditions de dépôt de la couche de molybdène en même temps que celle de CIGSe.

Cette thèse a débuté dans ce contexte puisqu’avant 2010 le laboratoire ne réalisait pas le dépôt de la couche de molybdène et ne maîtrisait donc pas totalement les conditions de dépôt de cette couche et l’influence qu’elle pouvait avoir sur le comportement global de la cellule. Lors de sa thèse, Mathieu Tomassini (thèse équipe IMN/CESES, soutenue en février 2013) a eu comme objectif la définition des conditions de dépôt, dans un bâti installé au laboratoire, d’une couche de molybdène qui servirait ensuite de « standard » pour le laboratoire. Il a notamment étudié l’effet de la pression d’argon utilisée lors du dépôt de molybdène sur les caractéristiques électriques des cellules. Il a remarqué qu’en augmentant uniquement la

pression d'argon et l'épaisseur de la couche de Mo (pour avoir la même résistance carrée et donc supprimer une variable), la tension de circuit ouvert (V_{oc}) diminuait fortement. L'objectif de ma thèse a été de proposer des techniques de caractérisation par microscopie électronique en transmission pour comprendre les origines d'un point de vue matériau de ces résultats macroscopiques. J'ai ainsi caractérisé les couches de molybdène (chapitre 3) et de MoSe_2 (chapitre 4), les gradients In/Ga dans les couches d'absorbeur (chapitre 5) et tenté de comprendre l'effet des alcalins sur ce gradient (chapitre 6).

- [1] S. Hegedus, A. Luque. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Wiley, 2003.
- [2] D. Abou-Ras, J. Dietrich, J. Kavalakkatt, M. Nichterwitz, S.S. Schmidt, C.T. Koch, R. Caballero, J. Klaer, and T. Rissom. Analysis of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin-film solar cells by means of electron microscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1452 – 1462, 2011.
- [3] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälén, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, and M. Döbeli. Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481(0):433–438, 2005. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24-28, 2004.
- [4] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudmann, and AN Tiwari. Structural and chemical investigations of CBD and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells. *Thin solid films*, 480:118–123, 2005.
- [5] Daniel Abou-Ras, Sebastian S. Schmidt, Raquel Caballero, Thomas Unold, Hans-Werner Schock, Christoph T. Koch, Bernhard Schaffer, Miroslava Schaffer, Pyuck-Pa Choi, and Oana Cojocaru-Mirédin. Confined and chemically flexible grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. *Advanced Energy Materials*, 2(8):992–998, 2012.
- [6] Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires. 1839.
- [7] Marie Buffiere. Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn (O, S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂. PhD thesis, Université de Nantes, 2011.
- [8] M. Buffière, E. Gautron, T. Hildebrandt, S. Harel, C. Guillot-Deudon, L. Arzel, N. Naghavi, N. Barreau, and J. Kessler. Composition and structural study of solution-processed Zn(S,O,OH) thin films grown using H₂O₂ based deposition route. *Thin Solid Films*, 535(0):171 – 174, 2013.
- [9] J. Dietrich, D. Abou-Ras, SS. Schmidt, T. Rissom, T. Unold, O. Cojocaru-Mirédin, T. Niermann, M. Lehmann, CT. Koch, and C. Boit. Origins of electrostatic potential wells at dislocations in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, 115(10):103507, 2014.
- [10] Jens Dietrich, Daniel Abou-Ras, Thorsten Rissom, Thomas Unold, H Schock, and Christian Boit. Compositional gradients in Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cells and their effects on structural defects. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 2(3):364–370, 2012.

- [11] A. Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [12] DL Fleming. Cadmium sulfide copper ternary heterojunction cell research. Annual report, september 30, 1977–september 30, 1978. Technical report, Sperry Univac, St. Paul, MN (USA), 1978.
- [13] Andrew M Gabor, John R Tuttle, Michael H Bode, Amy Franz, Andrew L Tennant, Miguel A Contreras, Rommel Noufi, D Garth Jensen, and Allen M Hermann. Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se_2 thin films grown from $(\text{In, Ga})_2\text{Se}_3$ precursors. *Solar energy materials and solar cells*, 41:247–260, 1996.
- [14] E. Gautron, M. Buffière, S. Harel, L. Assmann, L. Arzel, L. Brohan, J. Kessler, and N. Barreau. Microstructural characterization of chemical bath deposited and sputtered Zn(O,S) buffer layers. *Thin Solid Films*, 535(0):175 – 179, 2013.
- [15] F.S Hasoon, Y Yan, H Althani, K.M Jones, H.R Moutinho, J Alleman, M.M Al-Jassim, and R Noufi. Microstructural properties of Cu(In,Ga)Se_2 thin films used in high-efficiency devices. *Thin Solid Films*, 387:1 – 5, 2001. Proceedings of Symposium N on Thin Film Photovoltaic materials of the E-MRS Spring Conference.
- [16] L. L. Kazmerski, F. R. White, and G. K. Morgan. Thin-film $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 29(4):268–270, 1976.
- [17] Friedrich Kessler and Dominik Rudmann. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy*, 77(6):685 – 695, 2004. Thin Film PV.
- [18] CJ Kiely, RC Pond, G Kenshole, and A Rockett. A TEM study of the crystallography and defect structures of single crystal and polycrystalline copper indium diselenide. *Philosophical Magazine A*, 63(6):1249–1273, 1991.
- [19] Soobin Lee, Jaseok Koo, Sammi Kim, Soo-Hyun Kim, Taehoon Cheon, Jong Seok Oh, Suk Jin Kim, and Woo Kyoung Kim. Characteristics of MoSe_2 formation during rapid thermal processing of Mo-coated glass. *Thin Solid Films*, 535(0):206 – 213, 2013.
- [20] C. Lei, M. Duch, I. M. Robertson, and A. Rockett. Effects of solution-grown CdS on Cu(In,Ga)Se_2 grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, 108(11):114908, 2010.
- [21] C. Lei, A. Rockett, I. M. Robertson, W. N. Shafarman, and M. Beck. Void formation and surface energies in Cu(In,Ga)Se_2 . *Journal of Applied Physics*, 100(7), 2006.
- [22] R. Hill M. D. Archer, editor. Clean Electricity for Photovoltaics. Imperial College Press, 2001.

- [23] B.G. Mendis and K. Durose. Prospects for electron microscopy characterisation of solar cells: Opportunities and challenges. *Ultramicroscopy*, 119(0):82 – 96, 2012. Special Issue: Gertrude F. Rempfer 100th Birthday Memorial.
- [24] Budhika G. Mendis, Mervyn D Shannon, Max CJ Goodman, Jon D Major, Richard Claridge, Douglas P. Halliday, and Ken Durose. Direct observation of Cu, Zn cation disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell absorber material using aberration corrected scanning transmission electron microscopy. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pages 1–11, 2012.
- [25] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, and T. Törndahl. Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)_2 based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(6):411–433, 2010.
- [26] Uwe Rau, Daniel Abou-Ras, and Thomas Kirchartz. Advanced characterization techniques for thin film solar cells. John Wiley & Sons, 2011.
- [27] John Sandino. Study of solar cells by electron holography. PhD thesis, 2012.
- [28] Sebastian S Schmidt, Daniel Abou-Ras, Sascha Sadewasser, Wanjian Yin, Chunbao Feng, and Yanfa Yan. Electrostatic potentials at Cu(In,Ga)Se_2 grain boundaries: Experiment and simulations. *Physical review letters*, 109(9):095506, 2012.
- [29] Sebastian Simon Schmidt. Microscopic properties of grain boundaries in Cu (In, Ga) Se_2 and CuInS_2 thin-film solar cells studied by transmission electron microscopy. PhD thesis, 2011.
- [30] M Souilah, X Rocquefelte, A Lafond, C Guillot-Deudon, J-P Morniroli, and J Kessler. Crystal structure re-investigation in wide band gap CIGSe compounds. *Thin Solid Films*, 517(7):2145–2148, 2009.
- [31] DS Su, W Neumann, and M Giersig. Structure modifications in chalcopyrite semiconductors. *Thin solid films*, 361:218–222, 2000.
- [32] K Takayanagi, S Kim, S Lee, Y Oshima, T Tanaka, Y Tanishiro, H Sawada, F Hosokawa, T Tomita, T Kaneyama, et al. Electron microscopy at a sub-50 pm resolution. *Journal of electron microscopy*, 60(S1):S239–S244, 2011.
- [33] T Tanaka, A Takeshita, T Kubota, Y Oshima, Y Tanishiro, and K Takayanagi. Observation of defects of CuInSe_2 by 300 kV aberration corrected scanning transmission electron microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 17(S2):1268–1269, 2011.

- [34] BH Tseng and CA Wert. Defect-ordered phases in a multiphase Cu-In-Se material. *Journal of Applied Physics*, 65(6):2254–2257, 1989.
- [35] R. Vincent and P.A. Midgley. Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy*, 53(3):271 – 282, 1994.
- [36] Takahiro Wada. Microstructural characterization of high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 49(1):249–260, 1997.
- [37] Takahiro Wada, Takayuki Negami, and Mikihiro Nishitani. Growth defects in CuInSe₂ thin films. *Journal of materials research*, 9(03):658–662, 1994.
- [38] S. Wagner, JL Shay, P. Migliorato, and HM Kasper. CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25:434, 1974.
- [39] Jörn Timo Wätjen. Microscopic characterisation of solar cells: An electron microscopy study of Cu(In,Ga)Se₂ and Cu₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells. PhD thesis, 2013.
- [40] David B Williams and C Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2009.
- [41] HZ Xiao, L-Chung Yang, and A Rockett. Structural, optical, and electrical properties of epitaxial chalcopyrite CuIn₃Se₅ films. *Journal of applied physics*, 76(3):1503–1510, 1994.
- [42] Hiroyuki Yamaguchi, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, and Teruyasu Mizoguchi. The atomic structure, band gap, and electrostatic potential at the (112)[110] twin grain boundary of CuInSe₂. *Applied Physics Letters*, 104(15):153904, 2014.
- [43] Y. Yan, KM Jones, J. Abushama, M. Young, S. Asher, MM Al-Jassim, and R. Noufi. Microstructure of surface layers in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Applied physics letters*, 81:1008, 2002.
- [44] Yanfa Yan and Mowafak M Al-Jassim. Transmission electron microscopy of chalcogenide thin-film photovoltaic materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(1):39–44, 2012.
- [45] Yanfa Yan, KM Jones, CS Jiang, XZ Wu, R Noufi, and MM Al-Jassim. Understanding the defect physics in polycrystalline photovoltaic materials. *Physica B: Condensed Matter*, 401:25–32, 2007.
- [46] Yanfa Yan, R. Noufi, K. M. Jones, K. Ramanathan, M. M. Al-Jassim, and B. J. Stanbery. Chemical fluctuation-induced nanodomains in Cu(In,Ga)Se₂ films. *Applied Physics Letters*, 87(12):–, 2005.
- [47] Zaoli Zhang and Thomas Wagner. Interfacial microstructure and defect analysis in Cu(In,Ga)Se₂-based multilayered film by analytical transmission electron microscopy and focused ion beam. *Thin Solid Films*, 517(15):4329–4335, 2009.

Chapitre 2

Synthèse des cellules et préparation des échantillons pour la MET

Ce chapitre va être consacré uniquement aux protocoles utilisés pour le dépôt des couches CIGSe qui ont été étudiées dans ce manuscrit ; le dépôt de la couche de molybdène sera détaillé dans le chapitre suivant. La préparation des échantillons pour leur caractérisation par microscopie électronique en transmission ainsi que les principales caractéristiques des MET utilisés au cours de cette thèse seront également présentées.

1. Procédés de dépôt des cellules CIGSe

De nombreuses techniques de dépôt ont été développées depuis les premières cellules CuInSe₂ : électrochimie, sérigraphie, sélénisation de précurseurs métalliques.... Celle qui a été choisie au laboratoire est la coévaporation ; nous allons maintenant décrire ses principales caractéristiques ainsi que les protocoles de coévaporation utilisés pour synthétiser les couches de CIGSe caractérisées dans ce manuscrit.

1.1. Dépôt de la couche de CIGSe par coévaporation

La coévaporation est une technique de dépôt sous vide basée sur l'évaporation thermique d'éléments sur un substrat. Dans le cas du CIGSe, le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium sont placés dans 4 sources d'évaporation différentes. Le chauffage des sources permet de gérer le flux de chaque élément. La température du substrat sur lequel est déposé la couche de CIGSe est régulée et peut être ajustée au cours du dépôt. Un schéma de l'enceinte de dépôt est présenté sur la Figure 11 avec les positions relatives des sources et du substrat.

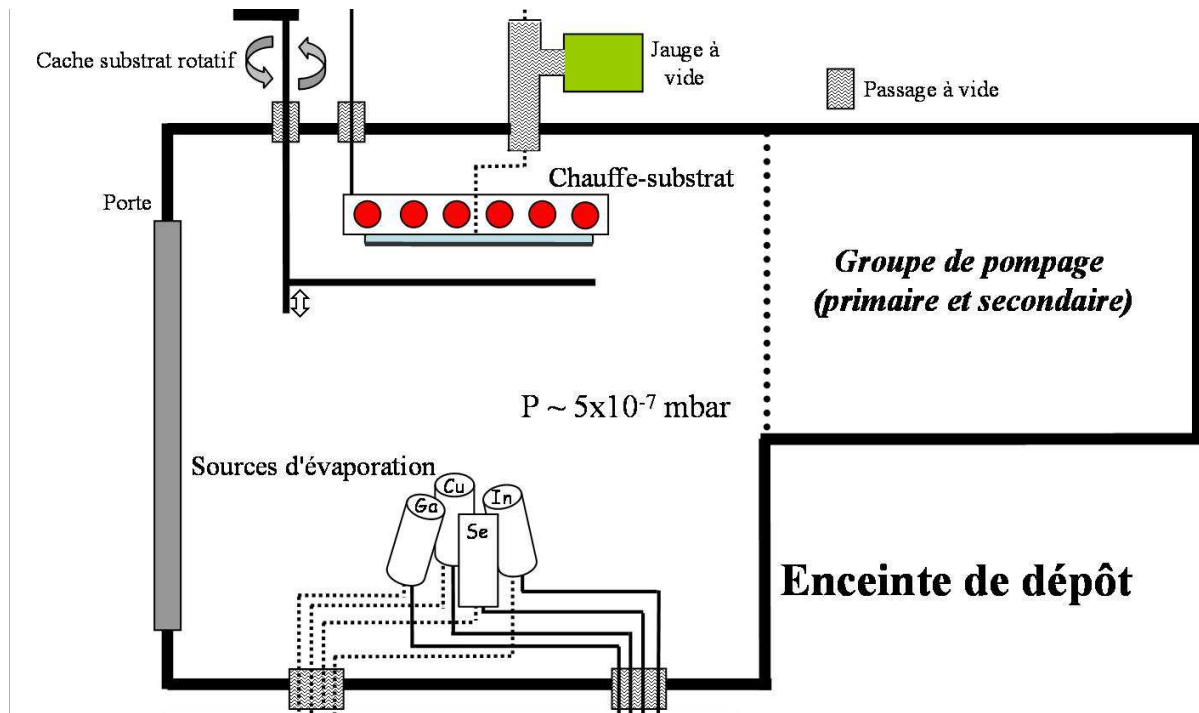


Figure 11 : schéma de l'enceinte de dépôt de la couche de CIGSe

1.2. Protocoles de dépôt

Les différents protocoles de dépôt par coévaporation ont comme paramètres ajustables la durée de dépôt, la température du substrat et les flux élémentaires. Ces paramètres peuvent également varier au cours d'un même protocole. Dans ce manuscrit, des cellules déposées selon 3 protocoles différents ont été caractérisées. Ces protocoles sont appelés « 3-stage » (procédé en 3 étapes), « CuPRO » (Copper Poor Rich Off) et « CuRO » (Copper Rich Off). La température du substrat, les flux élémentaires et l'évolution de la teneur en cuivre au sein de la couche en croissance $y = [\text{Cu}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$ pour chacun des procédés en fonction du temps sont présentés sur la Figure 12.

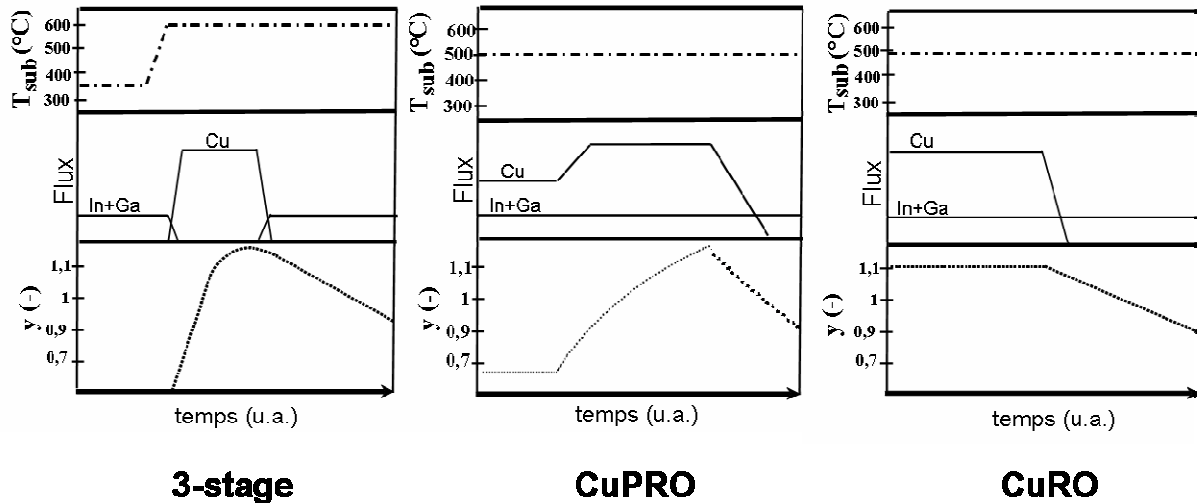


Figure 12 : température du substrat, flux élémentaires et évolution de $y=[Cu]/([In]+[Ga])$ pour 3 protocoles de dépôt

2. Préparation des échantillons pour la MET

La forte interaction électrons-matière impose de ne pouvoir observer en MET que des échantillons de très faible épaisseur (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). La préparation d'échantillons massifs comme le sont les cellules solaires CIGSe est donc primordiale pour la réalisation d'analyses MET de qualité.

2.1. Techniques de préparation

De nombreuses techniques de préparation d'échantillons pour l'observation par MET ont été développées. Les principes, avantages et inconvénients de chacune d'entre elles peuvent être trouvés dans [2]. Afin d'observer les échantillons en section transverse, il est nécessaire de protéger leur surface. Une façon d'y parvenir est de déposer un film métallique en platine ou en tungstène comme cela est fait lorsque l'échantillon est préparé par faisceau d'ions focalisés (FIB), une autre est d'utiliser la technique du sandwich qui consiste à coller face à face deux morceaux d'échantillon. La procédure de préparation du sandwich que nous avons utilisée est décrite sur la Figure 13. Deux morceaux d'échantillons de 5x5 mm² environ sont d'abord coupés à la scie à disque diamanté. Puis une résine époxy bi-composants (résine G1, Gatan) avec laquelle est mélangée dans un mortier de la poudre de carbone (Vulcan XC72, Cabot Corporation) est utilisée pour coller les 2 morceaux d'échantillons, préalablement nettoyés à l'acétone, sous presse dans une étuve à 90 °C pendant 1h30. Le carbone est utilisé pour

améliorer l'évacuation des charges pendant l'observation MET. Une fois collé, ce sandwich est découpé avec une scie à fil diamanté en tranches de 0,5 à 1 mm d'épaisseur. Des problèmes d'adhésion peuvent entraîner le décollement des 2 faces du sandwich lors de cette étape comme on peut le voir sur la Figure 13 F.

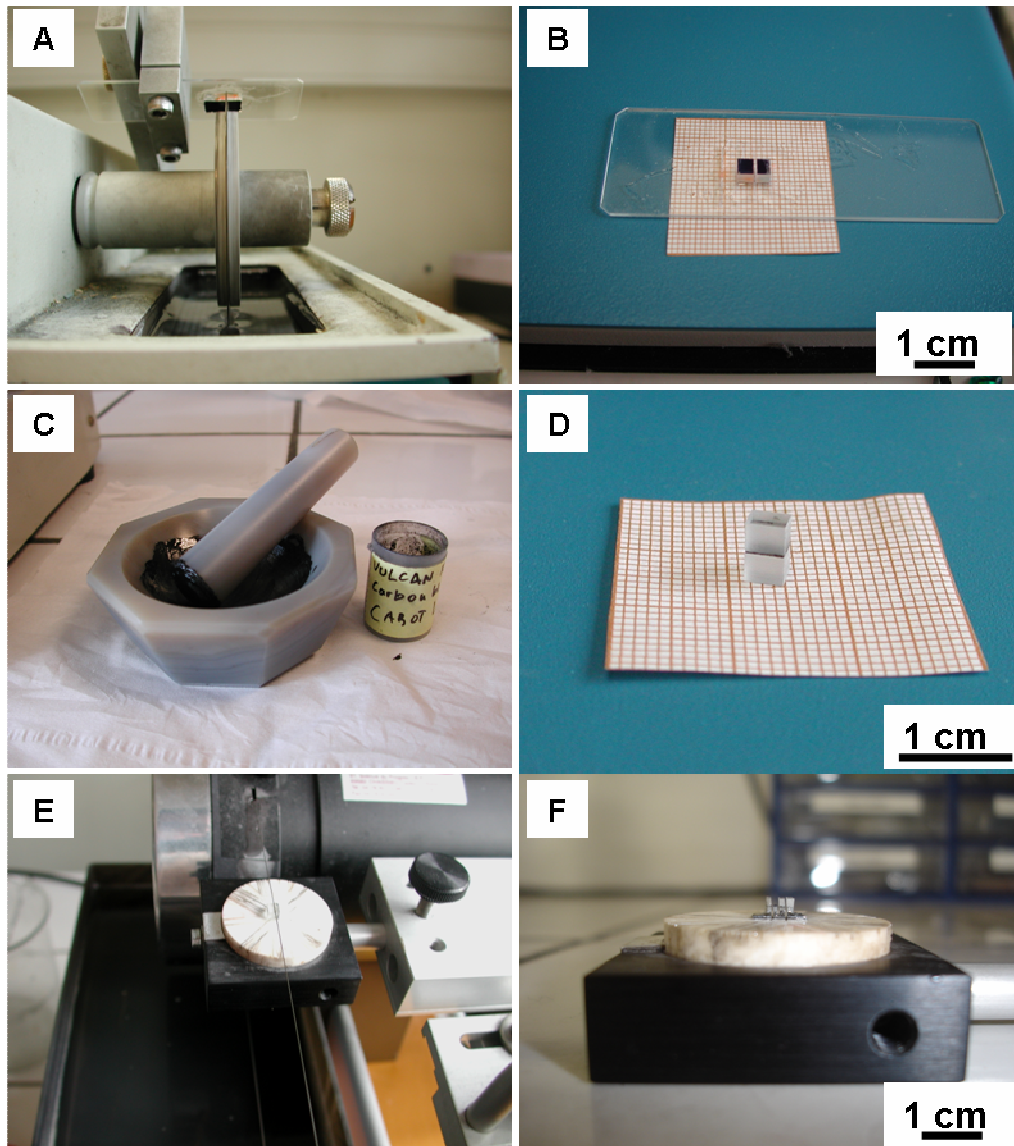


Figure 13 : différentes étapes de préparation d'une cellule CIGSe en sandwich : A, B : découpe à la scie à disque diamanté, C : préparation de la colle, D : collage du sandwich, E, F : découpe à la scie à fil diamanté

Parmi les techniques de préparation d'échantillons, celles qui permettent la préparation d'une section transverse d'un empilement de couches minces polycristallines déposées sur un substrat amorphe sont l'ultramicrotomie, l'amincissement mécanique et l'amincissement ionique. Leurs principes vont être brièvement rappelés ; pour celles que nous avons exploitées au laboratoire, les procédures utilisées vont être développées dans les paragraphes suivants.

2.1.1. L'ultramicrotomie

C'est une technique de préparation qui permet d'obtenir des coupes d'épaisseur aussi faible que la vingtaine de nanomètres. Pour cela, le coin d'un couteau est introduit dans l'échantillon pour provoquer une fracture qui va se propager progressivement jusqu'à l'autre surface de l'échantillon. Cette technique est très répandue dans le domaine des matériaux « mous » (échantillons biologiques, polymères...) beaucoup moins dans celui des matériaux « durs ». Cette technique est relativement rapide (moins d'1 h) mais la fragilité du couteau impose de ne couper que des surfaces de matériaux « durs » très faibles (quelques centaines de μm^2). Nous avons donc tenté de l'utiliser sur une couche de CIGSe seule c'est-à-dire décollée de la couche de molybdène. Afin d'avoir une meilleure tenue mécanique, la couche a été incluse dans une résine. Malheureusement les grains de CIGSe sont grands et leur fracturation entraîne leur détérioration ou leur arrachement comme le montre la Figure 14. Cette technique a donc été abandonnée.

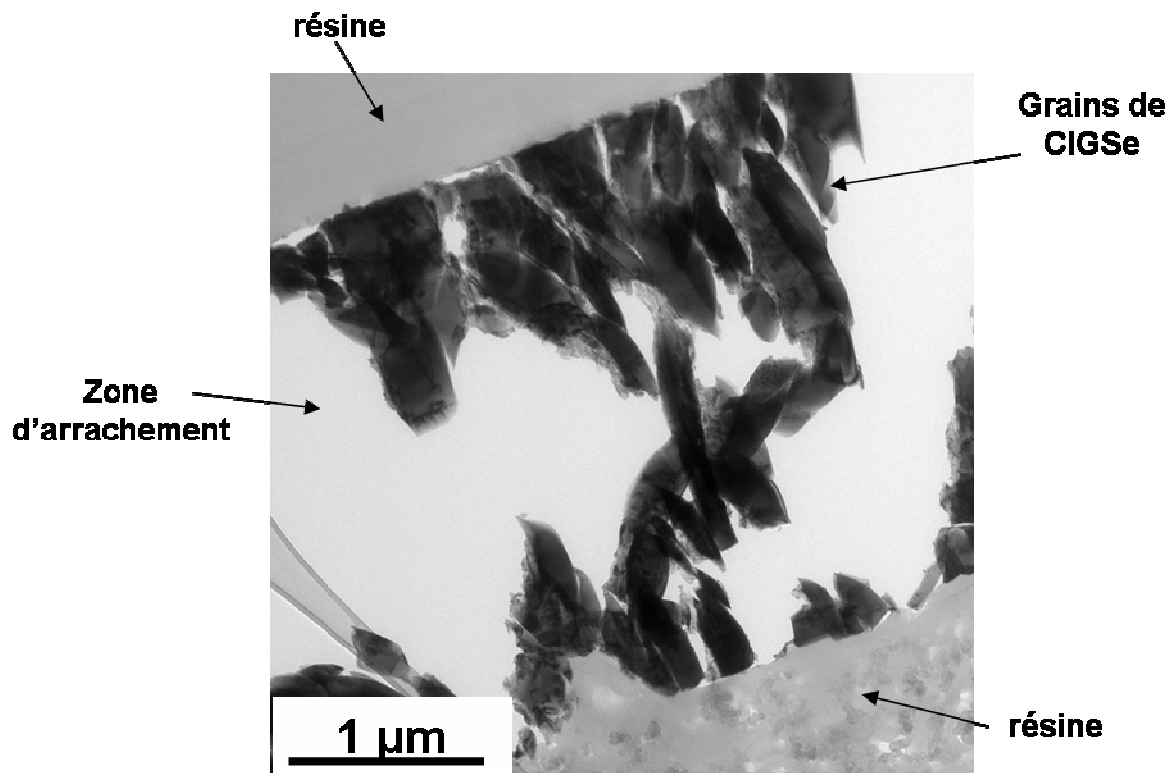


Figure 14 : image MET d'une coupe en section transverse d'une couche de CIGSe obtenue par ultramicrotomie

2.1.2. L'amincissement mécanique

L'amincissement mécanique permet d'obtenir, par simple abrasion, des échantillons parfois suffisamment minces pour être directement observables par MET (<100 nm) ou la plupart du temps assez minces pour être ensuite réamincis avec des faisceaux d'ions ($<10\mu\text{m}$). Plusieurs essais sur une meuleuse concave (ou « dimpler ») ont systématiquement entraîné la fissuration du substrat en verre lorsque de faibles épaisseurs étaient atteintes. La polisseuse à disques a alors été préférée avec l'utilisation d'une succession de disques en plastique dans lesquels sont inclus des grains de diamant avec une granulométrie décroissante de 30 à $0,1\mu\text{m}$. La préparation de lames minces biseautées par tripode, qui permet normalement une observation directe au MET, a également entraîné la fissuration du substrat en verre. Nous avons alors utilisé la même procédure que Peter Schubert-Bischoff et Ulrike Bloeck au Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy. Peter Schubert-Bischoff a conçu un tripode « maison » appelé T-tool qui permet d'ajuster très facilement la planéité de l'échantillon même à très faible épaisseur (Figure 15 A et B). Les principales étapes sont résumées ici : une tranche du sandwich découpée à la scie à fil est tout d'abord collée avec de la cire sur un support en pyrex parfaitement plan puis amincie rapidement avec des disques de granulométrie de 3 à $0,1\mu\text{m}$. L'échantillon est ensuite retourné et recollé, puis des gouttes de cire sont déposées tout autour du support et des morceaux de wafer de Si collés afin de mieux apprécier la planéité et l'épaisseur de l'échantillon (Figure 15 C). En effet, comme on peut le voir sur la Figure 15 D prise en fin d'amincissement, le silicium prend une couleur rouge orangée lorsque son épaisseur devient inférieure à $10\mu\text{m}$. Une rondelle en Ti est alors collée et des fibres de carbone sont ajoutées pour améliorer la résistance mécanique de l'ensemble et évacuer les charges lors de l'observation au MET (Figure 15 F). Le surplus d'échantillon est supprimé au scalpel et la rondelle peut être décollée dans l'acétone. L'échantillon en section transverse est alors parfaitement poli avec une épaisseur de 5 à $10\mu\text{m}$.

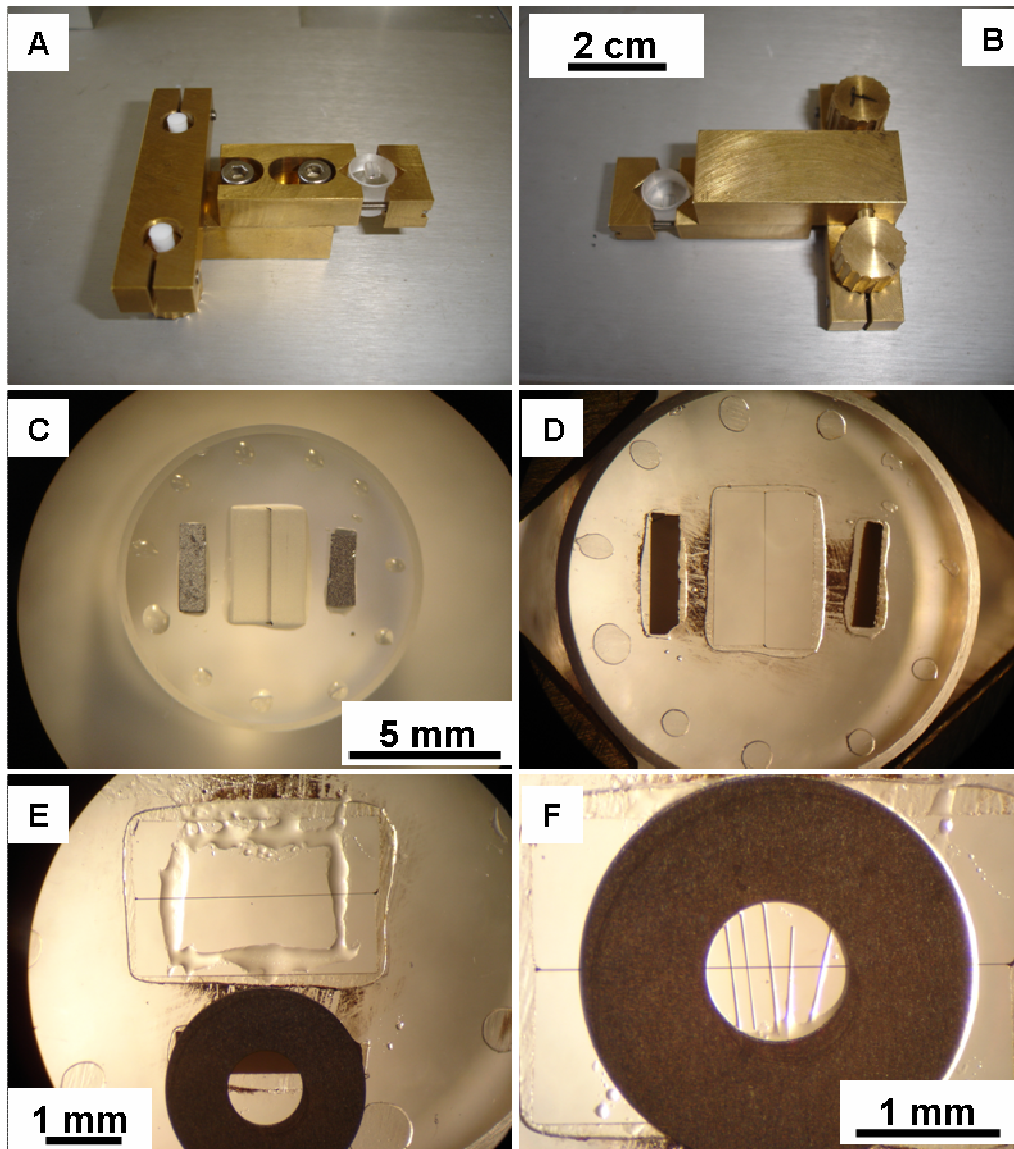


Figure 15 : différentes étapes de préparation d'une tranche d'une cellule CIGSe en sandwich : A, B : photos du « T-tool », C : collage de la tranche et des morceaux de Si sur le support en pyrex, dépôt des gouttes de colle au bord du pyrex, D : même photo que C après amincissement, E : préparation du collage de la rondelle en Ti, F : dépôt de fibres de carbone

2.1.3. L'amincissement ionique

Les techniques d'amincissement ionique peuvent être séparées en deux catégories : l'amincissement par bombardement ionique et l'amincissement par faisceau d'ions focalisés (FIB). Dans les deux cas, l'amincissement se fait par pulvérisation des atomes de la surface de l'échantillon par des ions mais seul le FIB permet de choisir très précisément la zone à amincir et ne nécessite pas d'étape de pré-amincissement. Le laboratoire ne possédant pas de FIB et pour des problèmes d'artefacts associés à cette technique que nous détaillerons dans le

paragraphe suivant, nous avons utilisé l'amincissement par bombardement ionique « classique ». L'amincisseur ionique du laboratoire est un PIPS 691 GATAN avec options basse tension et basse température. Deux canons à ions argon placés au dessus et au dessous de l'échantillon préalablement aminci mécaniquement permettent de le pulvériser tout en évitant la redéposition des atomes pulvérisés. De nombreux paramètres comme la durée d'érosion, les angles des canons, la tension d'accélération des ions, le courant ionique ou la température peuvent être ajustés. Ceux que nous avons généralement utilisés sont : des angles de $+8^\circ$ et -6° , une tension de 3 kV en début d'amincissement, 100 V en fin d'amincissement, une température de -40°C . Une caméra permet de vérifier l'avancement de l'amincissement comme le montre la Figure 16.

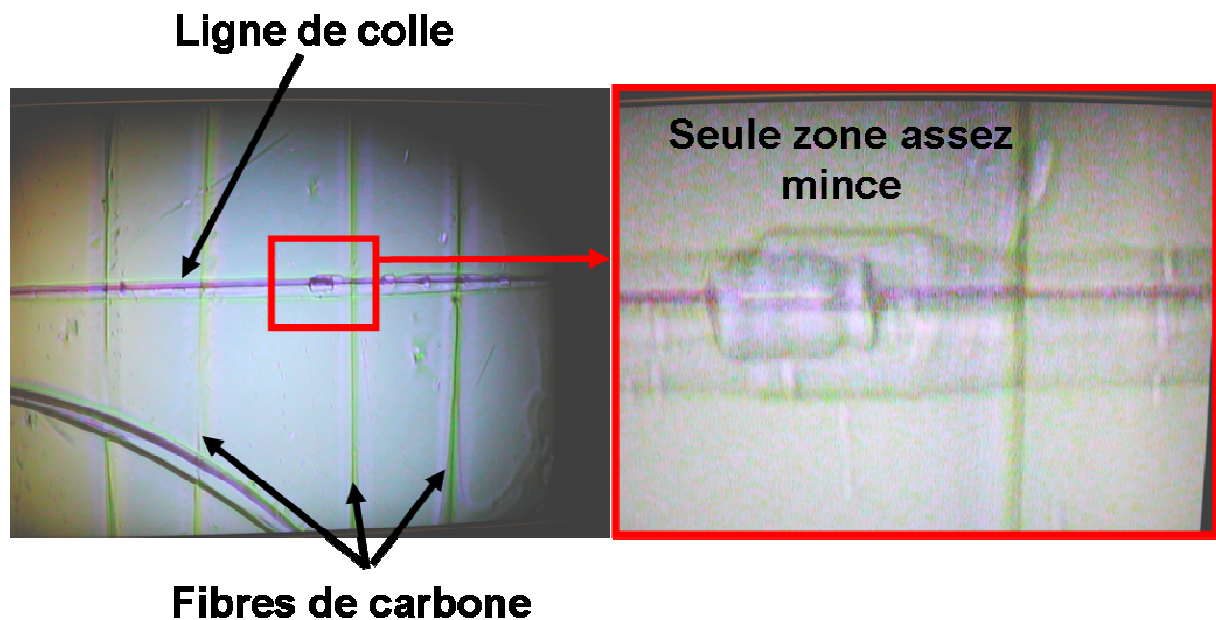


Figure 16 : image du sandwich en fin d'amincissement

2.2. Artefacts de préparation

Yan *et al.* ont mis en évidence par imagerie MET et analyse EDX les dégâts que peuvent engendrer les faisceaux d'ions argon sur les grains de CIGSe, avec principalement une déplétion en Se et en In dans les régions de faible épaisseur, lorsque l'énergie des ions dépasse 1 keV [7]. Une couche de surface dégradée (couche amorphe avec de possibles défauts extrinsèques) peut être présente en fin d'amincissement avec des conditions « classiques ». Les images haute résolution en section transverse d'un échantillon de ZnO

déposé sur saphir obtenues par Vennéguès *et al.* démontrent l'intérêt de terminer l'amincissement ionique avec une tension aussi basse que 100 V [6].

Le verre a une faible conductivité thermique, il est donc important de prendre en compte une possible augmentation de température lorsque l'échantillon est soumis aux faisceaux d'ions. Park *et al.* ont montré qu'une lame mince de verre de 200 nm d'épaisseur soumise à un faisceau d'ions de 6 keV d'énergie à un angle d'incidence de 10 ° pouvait atteindre très rapidement une température supérieure à 300 °C [4]. Le refroidissement de l'échantillon pendant l'amincissement est donc nécessaire pour éviter, par exemple, la diffusion d'éléments.

En ce qui concerne le FIB, les principaux artefacts de préparation de lames minces sont le « curtaining », dû aux variations locales de composition ou de topographie de surface, l'implantation de gallium provenant du faisceau d'ions, la redéposition d'atomes pulvérisés, la formation de défauts et l'amorphisation de surface [3]. Le « curtaining » et la dégradation de la surface ont été observées sur des cellules CIGSe par Sandino [27]. L'inconvénient majeur du FIB est la formation d'agglomérats composés principalement de Cu [1]. Abou-Ras *et al.* ont montré qu'il est possible de limiter cet artefact en travaillant à basse tension, faible courant et en présence d'un gaz réactif : le fluorure de xénon XeF_2 . Ce gaz entraîne la formation de fluorure de cuivre non volatile, réduisant la mobilité des atomes de cuivre à la surface et par conséquent la formation d'agglomérats de ces atomes. Cependant le diamètre des agglomérats reste de l'ordre de 20 nm comme le montre la Figure 17.

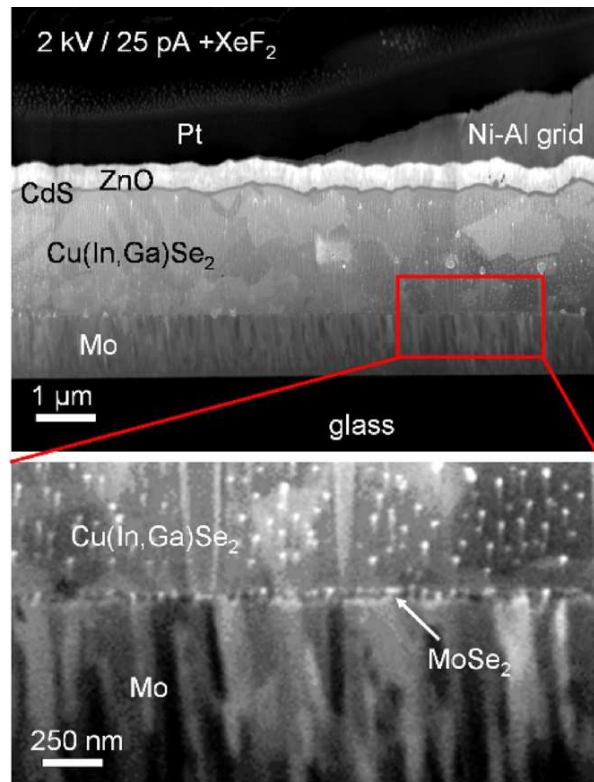


Figure 17 : image par MEB d'une section transverse préparée par FIB en présence de XeF₂ (extrait de [1])

Afin de supprimer une partie des artefacts de préparation par FIB, des systèmes d'amincissement final post-FIB permettant de travailler avec un faisceau d'ions argon à basse énergie et de faible diamètre ont été développés. Cependant leur intérêt dans le cas des cellules CIGSe n'a, à notre connaissance, pas été démontré.

3. MET utilisés au cours de cette thèse

Au cours de cette thèse, différents microscopes électroniques en transmission ont été utilisés en fonction des objectifs visés et des techniques à mettre en œuvre pour les atteindre. Leurs principales caractéristiques vont être détaillées ici.

IMN Jean Rouxel, Nantes :

Hitachi H-9000 NAR (pointe LaB₆, tension d'accélération 300 kV, résolution ponctuelle 0,17 nm) : ce MET a été utilisé principalement pour l'imagerie haute résolution mais aussi la diffraction électronique (sélection d'aire, microdiffraction). Il est équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

Hitachi HF2000 (cathode froide à effet de champ « cold-FEG », tension d'accélération utilisée 100 kV, résolution ponctuelle 0,23 nm) : la plupart des spectres de perte d'énergie des électrons (EELS) ont été réalisés sur ce microscope. Le spectromètre est un PEELS 666 Gatan modifié (remplacement de la photodiode par une caméra CCD) avec une résolution en énergie de l'ordre de 0,6 eV pour une dispersion de 0,1 eV/canal. Un porte-objet cryo a été utilisé pour les échantillons sensibles au faisceau d'électrons. Il est aussi équipé d'un spectromètre EDX.

IC2MP, Poitiers :

JEOL 2100 UHR TEM/STEM (pointe LaB₆, tension d'accélération 200 kV, résolution ponctuelle 0,19 nm) : ce MET est équipé d'un spectromètre EDX JEOL et d'un détecteur champ sombre annulaire grand angle HAADF. Il a permis l'acquisition des profils de concentration en Cu, In, Ga et Se de différentes cellules.

GPM, Rouen :

JEOL ARM 200F (pointe FEG Schottky, tension d'accélération 200 kV, résolution STEM 0,08 nm avec correcteur d'aberration sphérique, résolution ponctuelle MET 0,19 nm) : des spectres-images ont été acquis sur ce MET avec un spectromètre de perte d'énergie GIF Quantum. Il est aussi équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie JEOL et d'un détecteur champ sombre annulaire grand angle HAADF.

Dans ce chapitre technique, les procédés de dépôt des couches de CIGSe qui seront étudiées dans les chapitres suivants ont été décrites. L'étape cruciale pour la caractérisation par MET qu'est la préparation des échantillons en section transverse a été détaillée.

- [1] D. Abou-Ras, B. Marsen, T. Rissom, F. Frost, H. Schulz, F. Bauer, V. Efimova, V. Hoffmann, and A. Eicke. Enhancements in specimen preparation of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films. *Micron*, 2011.
- [2] Jeanne Ayache, Luc Beaunier, Jacqueline Pottu-Boumendil, Gabrielle Ehret, and Danièle Laub. Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission: Techniques, volume 2. Université de Saint-Etienne, 2007.
- [3] PR Munroe. The application of focused ion beam microscopy in the material sciences. *Materials characterization*, 60(1):2–13, 2009.
- [4] Young Min Park, Dong-Su Ko, Kyung-Woo Yi, Ivan Petrov, and Young-Woon Kim. Measurement and estimation of temperature rise in TEM sample during ion milling. *Ultramicroscopy*, 107(8):663–668, 2007.
- [5] John Sandino. Study of solar cells by electron holography. PhD thesis, 2012.
- [6] P Vennéguès, JM Chauveau, M Korytov, C Deparis, J Zuniga-Perez, and C Morhain. Interfacial structure and defect analysis of nonpolar ZnO films grown on r-plane sapphire by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 103(8):083525, 2008.
- [7] Yanfa Yan, K.M. Jones, R. Noufi, and M.M. Al-Jassim. Argon ion beam and electron beam-induced damage in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 515(11):4681 – 4685, 2007.

Chapitre 3

Contact arrière de molybdène

Les caractéristiques électriques de cellules solaires à base de CIGSe déposé simultanément sur des substrats de molybdène de même résistance carrée mais d'épaisseurs différentes varient fortement [35]. Afin de tenter de comprendre les origines « matériau » possibles de ces changements de caractéristiques électriques, différentes couches de la cellule ont été étudiées, notamment par MET, en parallèle de la thèse de Mathieu Tomassini (thèse équipe IMN/CESES, février 2013). Dans ce premier chapitre consacré aux résultats expérimentaux, nous allons caractériser la structure des couches de molybdène en fonction de différentes conditions de dépôt. Les différences éventuelles entre ces couches d'un point de vue matériau (structure, composition chimique...) seront évaluées comme origines possibles des variations des caractéristiques électriques des cellules.

Toutes les couches de molybdène étudiées dans ce chapitre ont été synthétisées par pulvérisation cathodique DC (Direct Current) magnétron. Le principe de ce mode de croissance de couche mince peut être trouvé dans [35]. Les conditions expérimentales (pression partielle du gaz de travail, température du substrat, distance échantillon-cible, tension, intensité...) utilisées lors de ce type de dépôt ont une forte influence sur les caractéristiques morphologiques de la couche (épaisseur, mode de croissance, contraintes...). Afin de limiter le nombre d'échantillons, nous avons choisi d'étudier uniquement l'effet de la pression partielle du gaz, dans notre cas l'argon, lors du dépôt.

1. Microstructure du film de molybdène

Deux séries d'échantillons vont être caractérisées en fonction de la pression d'argon : la première avec des épaisseurs de molybdène identiques mais des résistances carré différentes, la seconde avec des épaisseurs différentes mais des résistances carré identiques.

1.1. Echantillons St Gobain Recherche

Une première série d'échantillons a été préparée dans le cadre d'une collaboration avec St Gobain Recherche. Les couches minces de molybdène ont été déposées sur des plaques de verre sodo-calcique ($30 \times 30 \text{ cm}^2$, Planilux, concentration molaire en Na_2O : 14 %) par pulvérisation cathodique magnétron DC en mode de dépôt dynamique (déplacement répété du substrat avec quatre passages sous la cible). La pression de base dans la chambre était de l'ordre de $7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr, la puissance fixée à 3 kW, le substrat non chauffé. Trois échantillons déposés avec des pressions d'argon de 0,75 ; 4,5 et 11,25 mTorr ont été préparés en section

transverse pour leur caractérisation en MET (Figure 18). Ces échantillons St Gobain Recherche (SG) seront par la suite nommés Mo_{SG}^{BP} (pour une basse pression BP de 0,75 mTorr), Mo_{SG}^{ST} (pour une pression standard ST de 4,5 mTorr) et Mo_{SG}^{HP} (pour une haute pression HP de 11,25 mTorr). Les épaisseurs de dépôt varient peu : de 240 nm à 265 nm et 300 nm pour Mo_{SG}^{BP} , Mo_{SG}^{ST} et Mo_{SG}^{HP} respectivement.

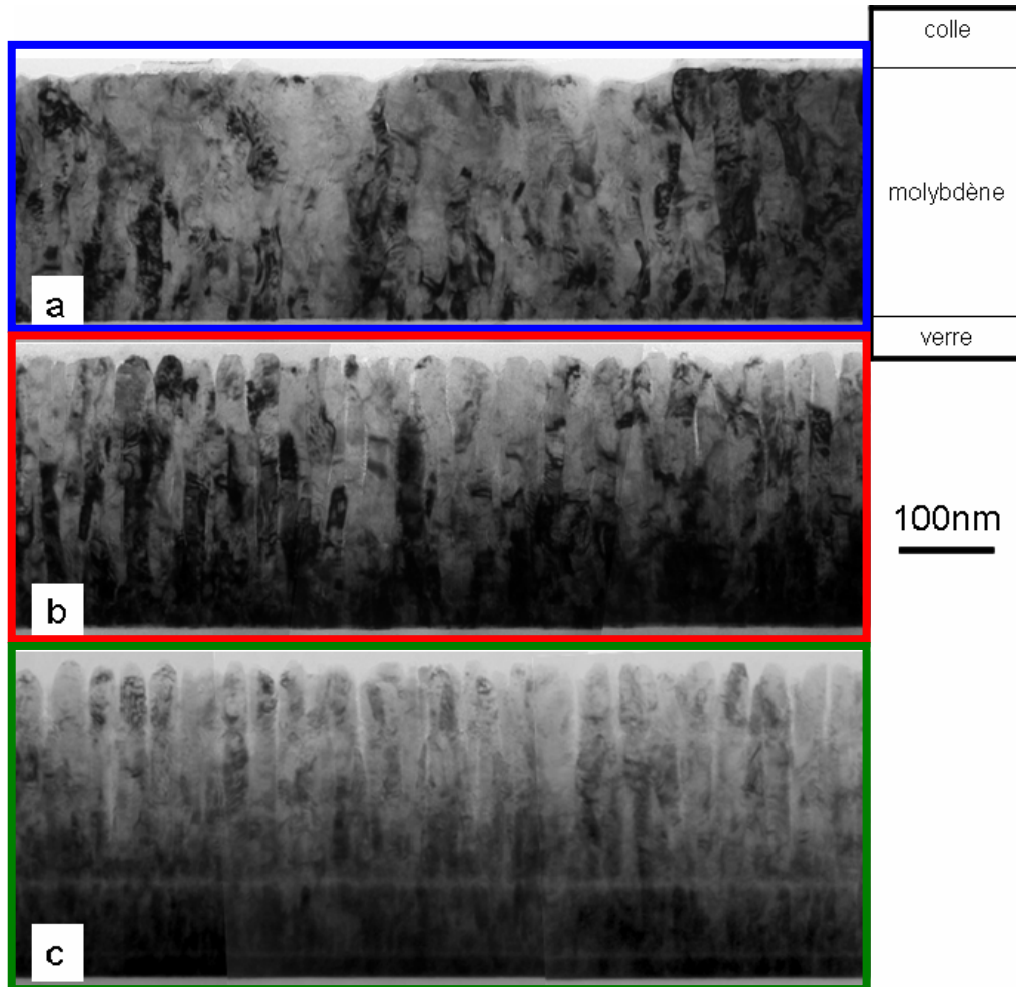


Figure 18: Images MET en section transverse des couches minces de molybdène
a) Mo_{SG}^{BP} , b) Mo_{SG}^{ST} et c) Mo_{SG}^{HP} .

Les profils de rugosité de surface ont été obtenus à partir des images MET avec la procédure suivante : chaque image est tout d'abord binarisée par seuillage de contraste, puis le contour de cette image est extrait avant d'être affiné par squelettisation (logiciel Image J [2]). Le résultat de ce traitement d'images conduit à un profil de « hauteur de rugosité de surface » en fonction de la distance dans la direction parallèle à la surface. La surface moyenne est ensuite

obtenue par régression linéaire du profil (Figure 19). L'écart type entre le profil et la surface moyenne correspond alors à la valeur de rugosité Rq (Tableau 1).

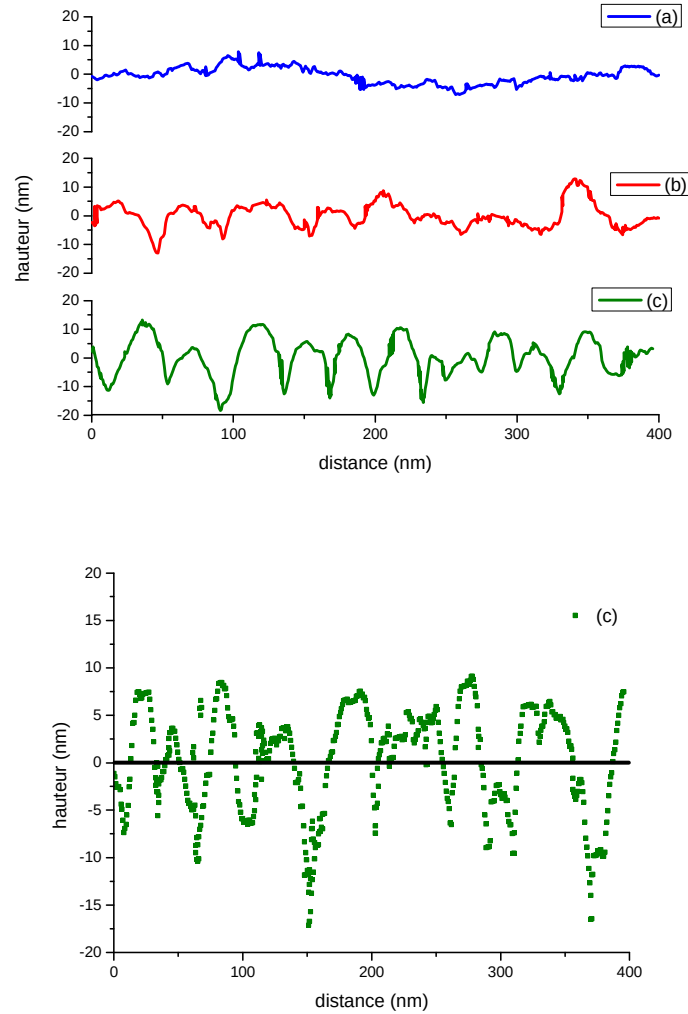


Figure 19 : en haut, exemple de profils de rugosité de surface pour les films

a) Mo_{SG}^{BP} , b) Mo_{SG}^{ST} et c) Mo_{SG}^{HP} .

En bas, exemple de surface moyenne (en noir) pour le film Mo_{SG}^{HP} .

Echantillons	Mo_{SG}^{BP}	Mo_{SG}^{ST}	Mo_{SG}^{HP}
Rugosité Rq (nm)	2,7	5,9	6,5

Tableau 1 : valeurs de rugosité Rq obtenues à partir des images MET en section transverse (sur une longueur de 1,5 μ m environ)

Les images de la Figure 20 acquises au sein de la couche de Mo montrent que la distance entre les colonnes est inférieure à 1 nm à basse pression et de l'ordre de 5 nm à haute pression.

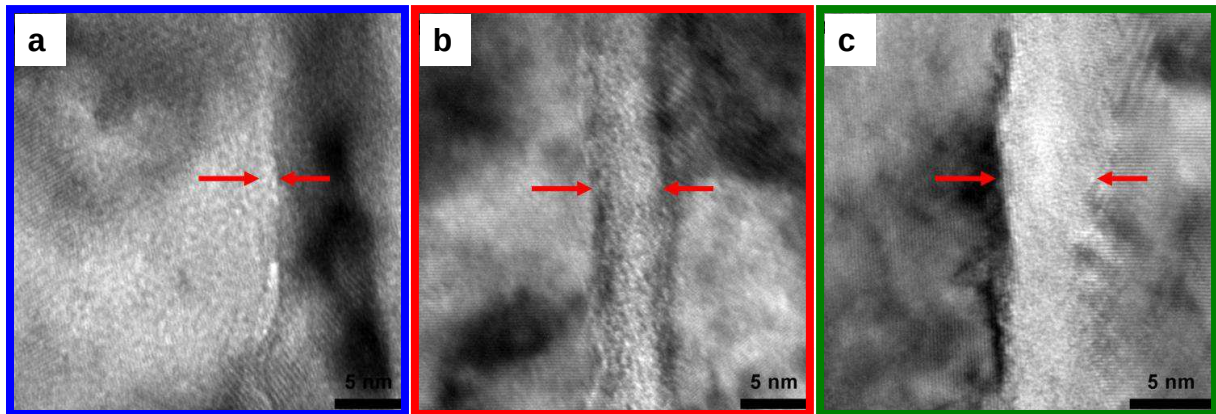


Figure 20 : évolution de la largeur intercolonnaire (mise en évidence par les flèches rouges) pour les films a) Mo_{SG}^{BP} , b) Mo_{SG}^{ST} et c) Mo_{SG}^{HP} .

Aucune image haute résolution n'a révélé la présence de franges de réseau dans l'espace intercolonnaire. Un exemple d'image obtenue sur l'échantillon Mo_{SG}^{HP} est présenté sur la Figure 21. La transformée de Fourier (ou FFT Fast Fourier Transform) d'une zone située entre deux colonnes montre un halot central traduisant ainsi l'absence de cristallinité dans la région intercolonnaire alors que celles acquises en bord de colonnes s'indexent avec la structure molybdène cubique centré.

Il paraît donc clair que les colonnes de molybdène métallique cristallin ne sont pas séparées par des joints de grains mais par une phase amorphe (sa nature chimique n'est pas précisée à ce stade), et que cet espace entre les colonnes, pour une épaisseur de couche mince donnée, augmente avec la pression d'argon.

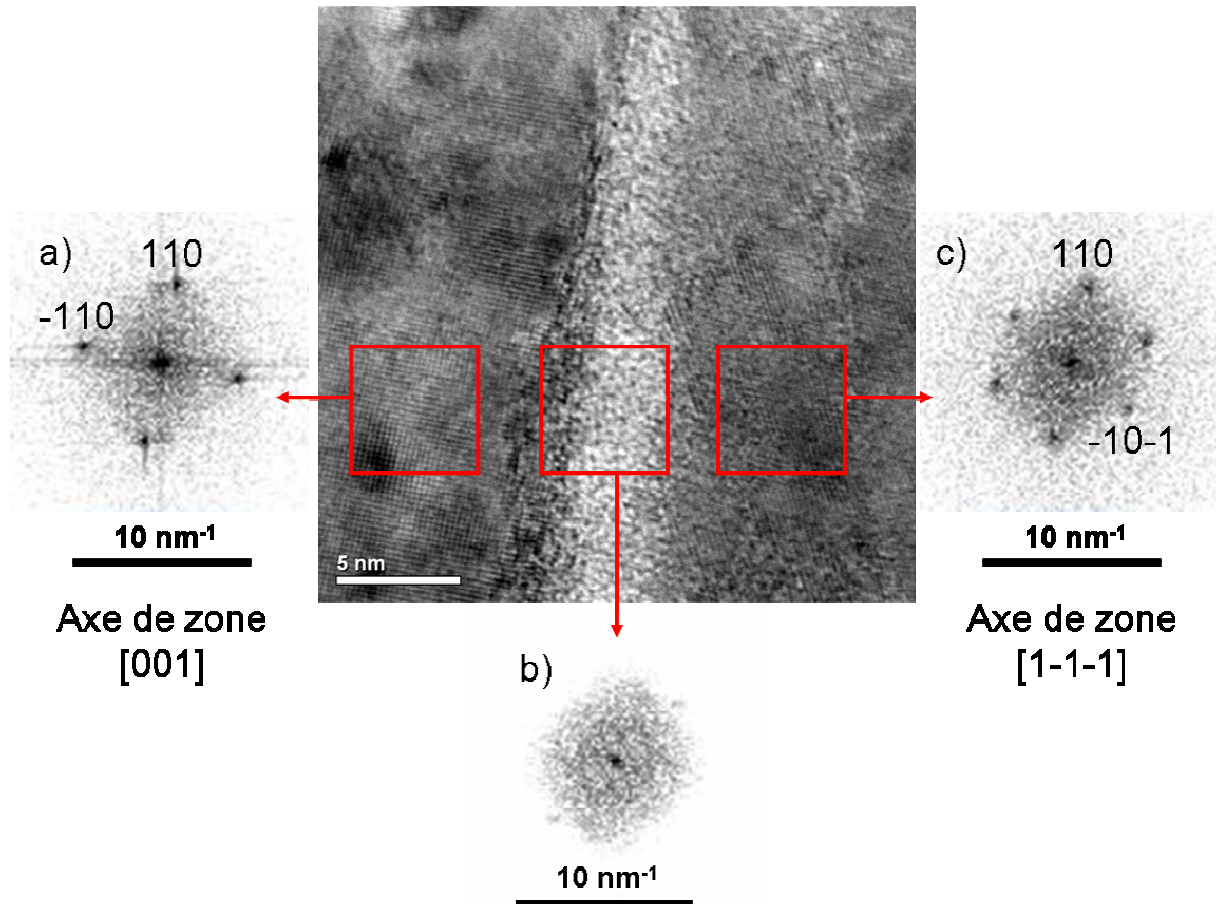


Figure 21 : Image METHR en section transverse de la couche mince de molybdène de l'échantillon Mo_{SG}^{HP} et FFT associées : a) colonne de Mo cristallisé d'axe de zone [001], b) espace intercolonnaire amorphe, c) colonne de Mo cristallisé d'axe de zone $[1\bar{1}\bar{1}]$.

1.2. Echantillons du laboratoire

Une deuxième série d'échantillons a été préparée dans le cadre du projet ANR AMICIS (2010-2012). Les dépôts ont été réalisés à l'IMN par Mathieu Tomassini par pulvérisation cathodique magnétron DC en mode statique (substrat fixe lors du dépôt) avec une cible de molybdène de 8 po de diamètre (pureté 99,95 %). La distance cible-substrat est de 5,5 cm, la puissance lors du dépôt de 1kW. Avant le dépôt, la cible est pulvérisée pendant 5 min afin de supprimer la couche d'oxydation de surface. Les substrats utilisés sont des lames de microscope en verre sodocalcique de $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ de la société RS France. Ils ont été nettoyés dans un bac à ultrasons contenant un détergent avant d'être rincés à l'eau déionisée. Leur composition a été obtenue par MEB-EDX (Tableau 2).

Composés	Pourcentages molaires
SiO ₂	72
Na ₂ O	14
CaO	6
MgO	4
K ₂ O	1
Al ₂ O ₃	1

Tableau 2 : composition chimique des lames de verre RS France utilisées au laboratoire

Trois échantillons déposés avec des pressions d'argon de 2, 9 et 15 mTorr ont été préparés en section transverse pour leur caractérisation en MET. Le choix de ces pressions s'inspire des résultats obtenus lors de la thèse de Matieu Tomassini. Ces échantillons synthétisés à l'IMN seront par la suite nommés Mo_{IMN}^{BP} (pour une basse pression BP de 2 mTorr), Mo_{IMN}^{ST} (pour une pression standard ST de 9 mTorr) et Mo_{IMN}^{HP} (pour une haute pression HP de 15 mTorr).

Les images MET en section transverse de ces échantillons sont présentées sur la Figure 22. Les trois couches de molybdène diffèrent également par leurs épaisseurs qui sont 300, 750 et 2000 nm pour Mo_{IMN}^{BP} , Mo_{IMN}^{ST} et Mo_{IMN}^{HP} respectivement. En effet, les temps de dépôts ont été ajustés afin d'atteindre la même résistance carrée de l'ordre de 0,5 $\Omega/\square$ et il a été nécessaire d'augmenter l'épaisseur de la couche lorsque le dépôt a été réalisé avec une pression plus élevée. De plus on observe une évolution microstructurale en fonction de la pression d'argon semblable aux échantillons St Gobain Recherche à savoir l'augmentation de la distance intercolonnaire et de la rugosité de surface (Tableau 3). Ces données aboutissent à la conclusion suivante : la phase amorphe entre les colonnes est un matériau plus isolant que le molybdène métallique et sa fraction volumique augmentant avec la pression, l'épaisseur du film doit être augmentée pour obtenir la même résistance carré à haute pression.

Echantillons	Mo_{IMN}^{BP}	Mo_{IMN}^{ST}	Mo_{IMN}^{HP}
Rugosité Rq (nm)	4,7	8,6	14,4

Tableau 3 : valeurs de rugosité Rq obtenues à partir des images MET en section transverse (sur une longueur de 2 μ m environ)

Il faut noter également l'évolution de la morphologie des colonnes avec la pression d'argon : les bords des colonnes de l'échantillon Mo_{IMN}^{BP} sont relativement rectilignes, tandis que leur rugosité augmente de Mo_{IMN}^{ST} à Mo_{IMN}^{HP} puisqu'on peut noter la formation d'excroissances cristallines au sein d'une matrice amorphe de plusieurs dizaines de nanomètres (Figure 22 b' et c'). Les images MET de la Figure 23 permettent d'observer ces structures à différents grossissements sur l'échantillon Mo_{IMN}^{HP} . Les FFT réalisées près de l'axe de la colonne, au début de l'excroissance et à son extrémité sont toutes identiques avec des tâches correspondant aux plans (110) du molybdène de même orientation que ceux de la colonne. Cela suggère que l'excroissance prend naissance sur la colonne déjà formée.

Pour une valeur de résistance carré donnée, l'épaisseur du film, la rugosité de sa surface et entre les colonnes ainsi que la largeur intercolonnaire augmentent avec la pression d'argon utilisée lors du dépôt de la couche de molybdène.

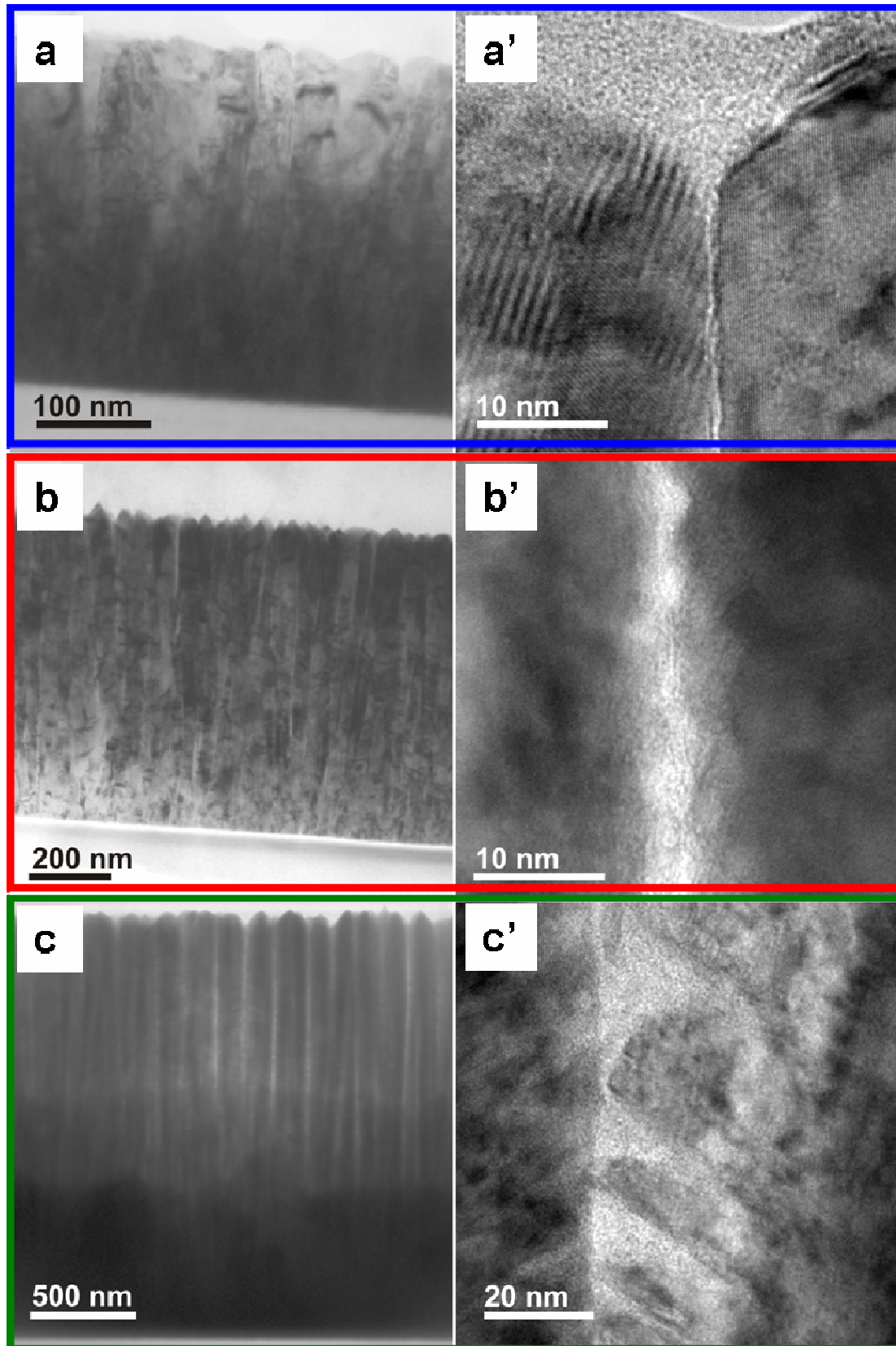


Figure 22 : Images MET en section transverse des couches minces de molybdène Mo_{IMN}^{BP} (a et a'), Mo_{IMN}^{ST} (b et b'), et Mo_{IMN}^{HP} (c et c').

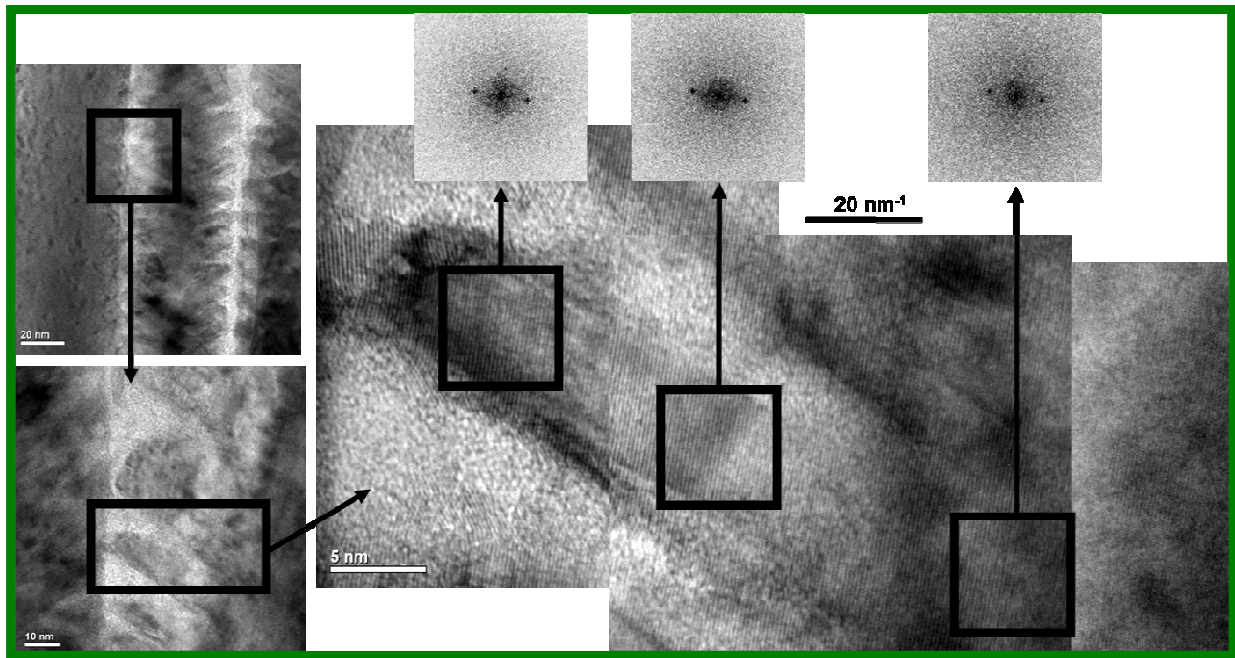


Figure 23 : images MET à différents grossissements d'une excroissance en bord de colonne de l'échantillon Mo_{IMN}^{HP} et FFT associées

2. Caractérisation de la phase intercolonnaire

Bodegard *et al.*, lors d'études par spectrométries de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) [7], ont postulé que le film de molybdène est constitué de grains de Mo pur, entourés de joints de grains riches en oxygène. Les techniques utilisées jusqu'à présent pour caractériser ces oxydes de molybdène (spectrométrie de masse à ionisation secondaire SIMS, RBS, XPS [7], Raman [20]) ne fournissent, en raison de leur faible résolution spatiale latérale qu'une information moyennée sur les colonnes et la phase intercolonnaire. La MET associée à l'EELS est la seule technique permettant d'obtenir des informations structurales et électroniques avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Nous avons donc choisi cette technique pour tenter d'identifier la phase amorphe intercolonnaire.

2.1. Contraintes opératoires

La mise en œuvre de ces techniques se heurte toutefois à certaines limitations. Deux phénomènes imposant des conditions expérimentales contradictoires nous empêchent d'exploiter la totalité du spectre EELS :

- o D'une manière générale, le faisceau d'électrons peut être à l'origine de dégâts d'irradiation sur l'échantillon [14]. Dans le cas des oxydes

de Mo, il a été montré que le MoO_3 amorphe peut cristalliser sous le faisceau électronique [13] alors que lorsqu'il est sous forme cristalline, il peut être réduit en MoO_2 et MoO [36]. Ceci impose donc de travailler avec des doses (produit de la densité de courant incident par le temps d'exposition) ou des temps d'exposition (à densité de courant incident fixe) les plus faibles possibles.

- o L'intensité du signal de perte d'énergie décroît très rapidement avec la perte d'énergie. Or les seuils de pertes de cœur M_{23} du molybdène et K de l'oxygène sont à des valeurs de 400 et 532 eV respectivement [3]. Afin d'avoir un rapport signal sur bruit suffisant, le temps d'acquisition doit donc être de plusieurs dizaines de secondes.

Une solution pour contourner ces problèmes consiste à utiliser la région des pertes faibles afin de limiter le temps d'exposition tout en ayant un bon rapport signal sur bruit. Le signal dans la région des pertes faibles provient à la fois des électrons n'ayant pas perdu d'énergie lors de la traversée de l'échantillon (pic sans perte), des plasmons de volume et de surface dus aux oscillations collectives des électrons de valence et aussi des transitions interbandes. L'interprétation de ce signal n'est pas directe et nécessite des méthodes basées sur les calculs de structures de bandes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité [21]. On peut cependant utiliser une méthode plus intuitive appelée souvent méthode « fingerprints » qui consiste à comparer les spectres EELS de l'échantillon à étudier avec des spectres d'échantillons connus. C'est cette méthode que nous avons choisie d'utiliser.

2.2. Echantillons de référence

Etant donnés les résultats obtenus dans la littérature par XPS et SIMS, nous avons choisi comme références 4 échantillons commerciaux sous forme de poudre :

- o Mo (Merck, pureté : 99.9 %)
- o MoO_3 (Acros Organics, pureté : 99+ %)
- o MoO_2 (Sigma Aldrich, pureté : 99 %)
- o $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, pureté : 99+ %)

La présence de ce dernier composé contenant du sodium dans la couche de molybdène est possible à cause de la diffusion du sodium à partir du substrat en verre. Nous reviendrons sur cette diffusion à la fin de ce chapitre.

Deux échantillons ont été ajoutés comme références afin de vérifier s'il n'y a pas eu de redéposition du substrat en verre sur la couche de Mo pendant l'étape de préparation de l'échantillon, et de diffusion de la colle entre les colonnes de Mo lors du collage des 2 morceaux du même échantillon :

- o Substrat en verre sodo-calcique (SLG soda-lime glass)
- o Colle Gatan G1 mélangée avec le noir de carbone Vulcan XC72, après polymérisation

Les échantillons ont été préparés par broyage dans un mortier en agate puis déposés sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane en carbone à trous.

Tous les spectres ont été acquis dans les mêmes conditions expérimentales :

- o tension d'accélération : 100 kV,
- o dispersion en énergie : 0,079 eV/pixel avec une largeur à mi-hauteur du pic sans perte de l'ordre de 0,8 eV,
- o mode couplé en diffraction (image visible sur l'écran phosphorescent),
- o angle de convergence : 1,4 mrad,
- o angle de collection : 18 mrad,
- o taille de sonde électronique : environ 3 nm.

Chaque spectre final est la somme de 50 spectres individuels acquis pendant 0,01 s. La durée totale d'acquisition est de 15 s si l'on ajoute le temps de lecture de la caméra CCD. Lors des premières expériences réalisées sur le verre et le molybdate de sodium, une dégradation des échantillons a été observée, même avec ces temps d'acquisition courts. Afin de limiter cet inconvénient, toutes les expériences ont alors été réalisées à une température de 100 K à l'aide d'un porte objet froid Gatan. Ni dégradation, ni contamination n'ont été observées dans ces conditions et plusieurs spectres ont été acquis pour chaque échantillon afin de valider la reproductibilité de l'expérience.

Les spectres bruts obtenus dépendent de paramètres échantillon et matériel. Afin de pouvoir comparer ces spectres, il est donc nécessaire de supprimer toute contribution variable d'un spectre à l'autre : la résolution en énergie de l'appareil et l'épaisseur d'échantillon traversée par le faisceau d'électrons.

Des traitements mathématiques ont donc été réalisés avec le programme PEELS [15] :

- o déconvolution Fourier-Ratio par le pic sans perte pour supprimer la contribution matériel,
- o déconvolution Stephens des pertes multiples pour supprimer la contribution épaisseur.

Une description complète de la méthodologie employée pour l'exploitation des spectres peut être trouvée dans la référence [12].

La Figure 24 montre les spectres des 6 échantillons « références » après traitement du signal. Chaque spectre des composés contenant du molybdène possède les pics caractéristiques suivants :

- o le pic le plus intense correspondant au plasmon de volume (autour de 20-30 eV),
- o des pics d'intensité plus faible dus aux transitions interbandes (d'énergie inférieure),
- o le seuil N_{23} du molybdène au dessus de 40 eV.

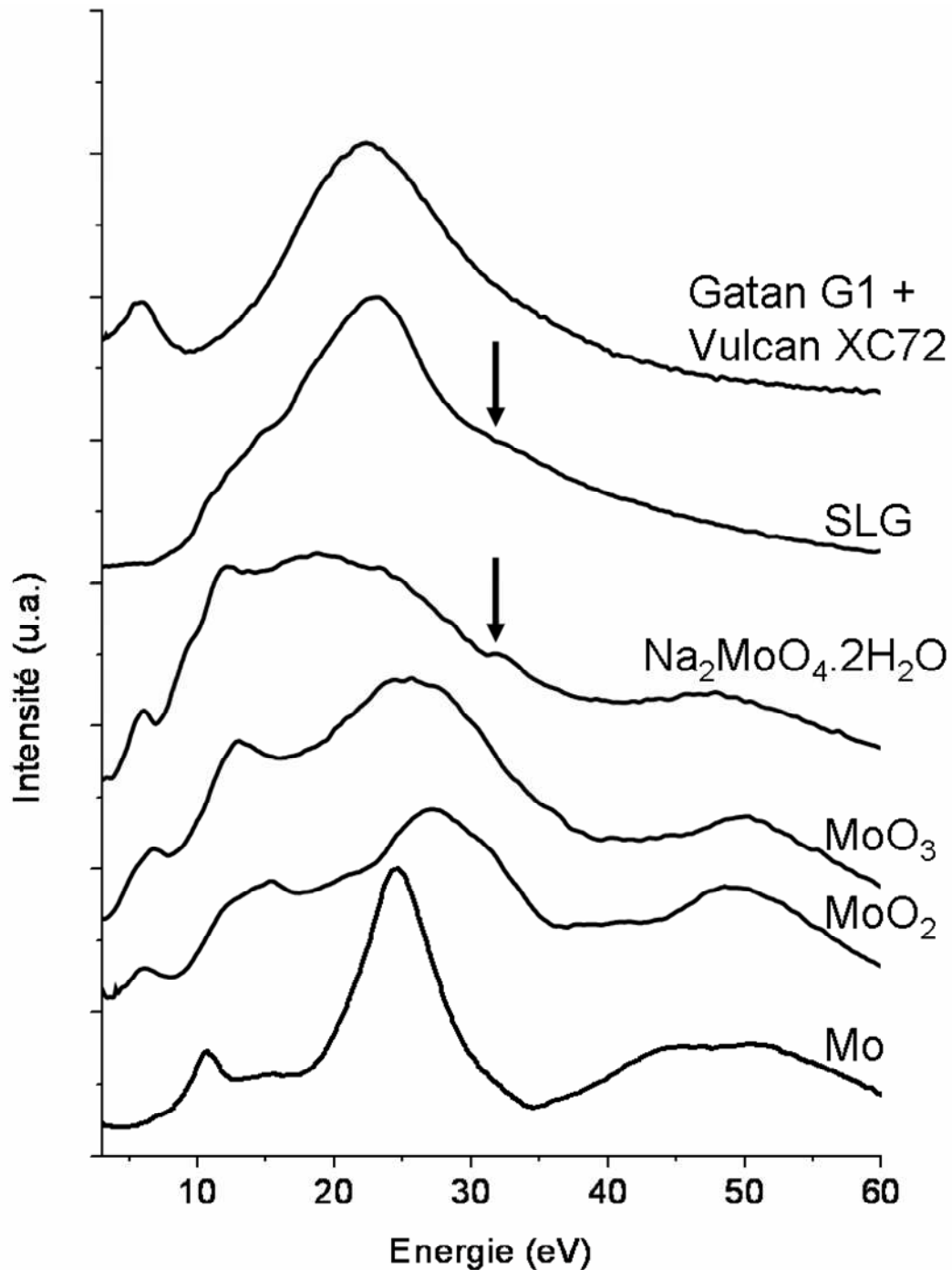


Figure 24 : Spectres EELS des échantillons de référence. La position du seuil L_{23} du sodium est repérée par les flèches.

La nature métallique du molybdène (Mo non oxydé) est à l'origine de son pic de plasmon de volume très marqué de faible largeur à mi-hauteur. Il devrait nous permettre de différencier très facilement le Mo métal de ses autres formes oxydées. On remarque également que le seuil N_{23} est dédoublé contrairement aux trois autres composés. Deux pics sont bien visibles pour les composés oxydés autour de 6-7 eV et 12-14 eV. Associés à la forme et à la position du pic de plasmon, ils devraient nous permettre de différencier les trois formes oxydées. Enfin, un

épaulement à 32 eV (marqué par une flèche sur la figure) permet d'identifier la présence du sodium (seuil L_{23}).

Les spectres de la colle et du verre sont très différents des quatre autres. Les effets d'une redéposition ou d'une contamination, qui sont probables lors de la préparation pour le MET des échantillons en couche mince, pourront donc être facilement mis en évidence. On peut noter sur la Figure 25 que le spectre obtenu sur l'échantillon de verre SLG est très semblable à celui obtenu par Jiang [19]. La seule différence notable est l'intensité du seuil L_{23} du sodium, Jiang ayant travaillé avec un verre contenant 33 % atomique de Na_2O pour 14 % dans notre cas.

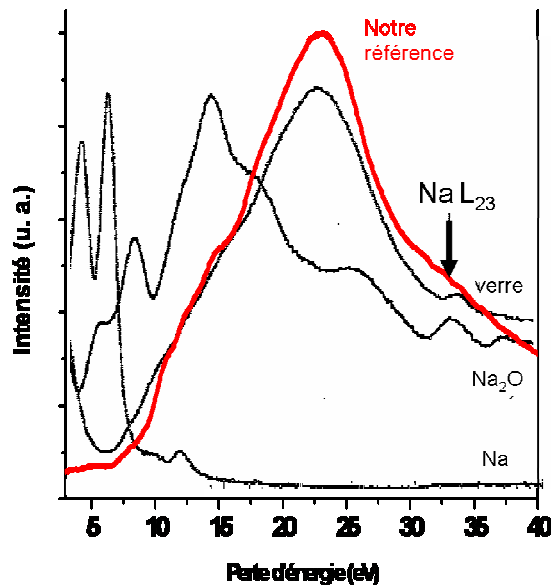


Figure 25 : comparaison des spectres EELS de $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, Na et Na_2O de Jiang [19] (en noir) avec celui obtenu sur notre substrat SLG (en rouge)

Sur la Figure 25 sont aussi tracés les spectres EELS du sodium métallique et de Na_2O . Si la présence de Na^0 entre les colonnes est improbable, celle de Na_2O peut être envisagée ; son spectre EELS est suffisamment caractéristique pour être différencié des autres composés.

2.3. Comparaison avec l'échantillon déposé à haute pression d'argon

Afin de ne collecter que le signal d'un seul composé, l'analyse EELS a été réalisée sur l'échantillon ayant la plus grande distance intercolonnaire : l'échantillon $\text{Mo}_{\text{IMN}}^{\text{HP}}$. La Figure 26

illustre les résultats de l'analyse EELS réalisée sur cet échantillon. Les disques A et B (Figure 26a) représentent les zones analysées, avec les spectres correspondants après traitement en b et c. Les spectres de référence les plus proches ont été superposés. En cœur de colonne, le molybdène n'est pas oxydé, le spectre se superposant parfaitement à la référence Mo métallique. Entre les colonnes, la comparaison n'est pas aussi directe : le spectre correspond principalement au trioxyde de molybdène, sans pour autant exclure la présence de molybdate de sodium. Le seuil L_{23} du sodium est clairement visible (flèche rouge sur la Figure 26c).

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons a permis d'identifier la phase amorphe présente entre les colonnes de molybdène métallique comme un mélange de trioxyde de molybdène et/ou de molybdate de sodium.

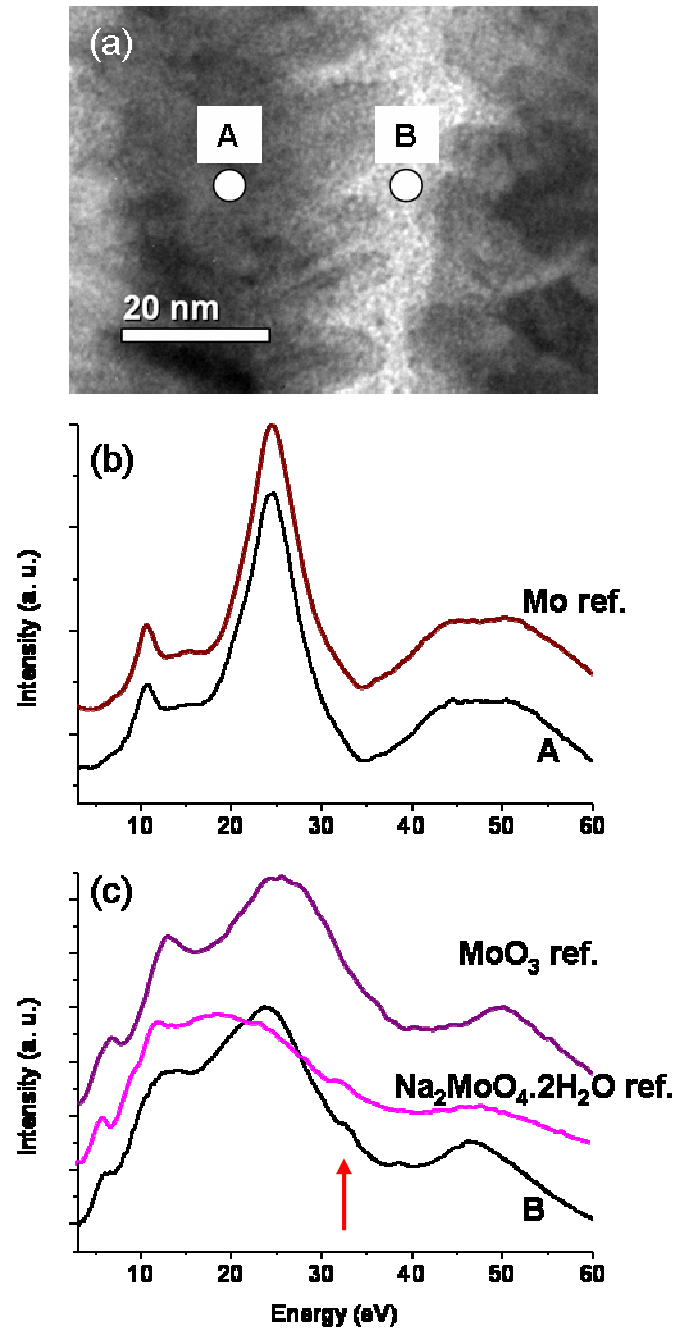


Figure 26 : Analyse EELS de l'échantillon Mo_{IMN}^{HP} : (a) visualisation des zones d'analyse sur une colonne (point A) et entre 2 colonnes (point B), superposition des spectres réalisés sur les points A (b) et B (c) avec des spectres de référence. La position du seuil L_{23} du sodium est repérée par une flèche rouge.

Les résultats de ce paragraphe ont donné lieu à une présentation orale à l'E-MRS en mai 2011 et une publication dans *Surface and Coatings Technology* [16].

3. Détermination de la fraction volumique de la phase intercolonnaire

Les analyses précédentes ont permis de mettre en évidence la présence d'une phase amorphe composée de trioxyde de molybdène et/ou de molybdate de sodium entre les colonnes de molybdène métallique. Nous allons maintenant évaluer la fraction volumique de cette phase amorphe par réflectométrie X.

3.1. Principe de la mesure par réflectométrie X

La réflectométrie X est une technique de diffusion des rayons X qui consiste à mesurer l'intensité du faisceau réfléchi par un échantillon dans la direction spéculaire en fonction du vecteur de diffusion normal à sa surface. Il est possible d'extraire à partir des courbes de réflectométrie X, l'évolution de la densité électronique d'un échantillon perpendiculairement à sa surface, ainsi que l'épaisseur et la rugosité de chacune des couches du matériau. Si la composition chimique des couches est connue, leur densité massique pourra alors être déterminée. Une courbe de réflectométrie « idéale » est constituée d'un plateau dû à la réflexion totale du faisceau incident entre 0° et l'angle critique θ_c qui est lié à la densité électronique de la couche. Au dessus de θ_c l'intensité chute rapidement de plusieurs décades puisque la réflectivité varie approximativement en $1/q^4$, avec q le module du vecteur de diffusion ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$ avec λ la longueur d'onde du rayonnement X). Dans le cas d'un échantillon de faible rugosité, des oscillations dont la périodicité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche sont observées.

Les mesures de réflectométrie X ont été réalisées sur les échantillons Mo_{IMN}^{BP} , Mo_{IMN}^{ST} et Mo_{IMN}^{HP} sur un diffractomètre Bruker D5000 (mode θ/θ , anticathode en Cu, 40 kV, 40 mA).

Les principales étapes de la mesure sont les suivantes [30] :

- Réglage de la hauteur de l'échantillon : la source et le détecteur sont amenés face à face, le flux incident I_0 est mesuré puis la hauteur est ajustée de façon à obtenir $I_0/2$.
- Détermination des intervalles de mesure en θ et du temps de comptage par point associé à chacun des intervalles : une 1^{ère} mesure rapide est réalisée afin de définir plusieurs intervalles de mesure en θ . Environ 1000 coups par point de mesure sont nécessaires à l'obtention d'une bonne statistique.
- Mesure de la réflectivité : les différents intervalles en θ sont mesurés avec les temps de comptage déterminés lors de l'étape précédente. Un léger recouvrement de ces

intervalles est nécessaire. Des atténuateurs de rayons X sont placés entre la source et l'échantillon afin d'éviter la saturation du détecteur. Les atténuateurs initiaux sont remplacés par des atténuateurs de plus faible épaisseur pour les mesures aux angles au dessus de θ_c . Les mesures se font ensuite sans atténuation lorsque le nombre de coups devient faible. Un exemple est donné sur la Figure 27.

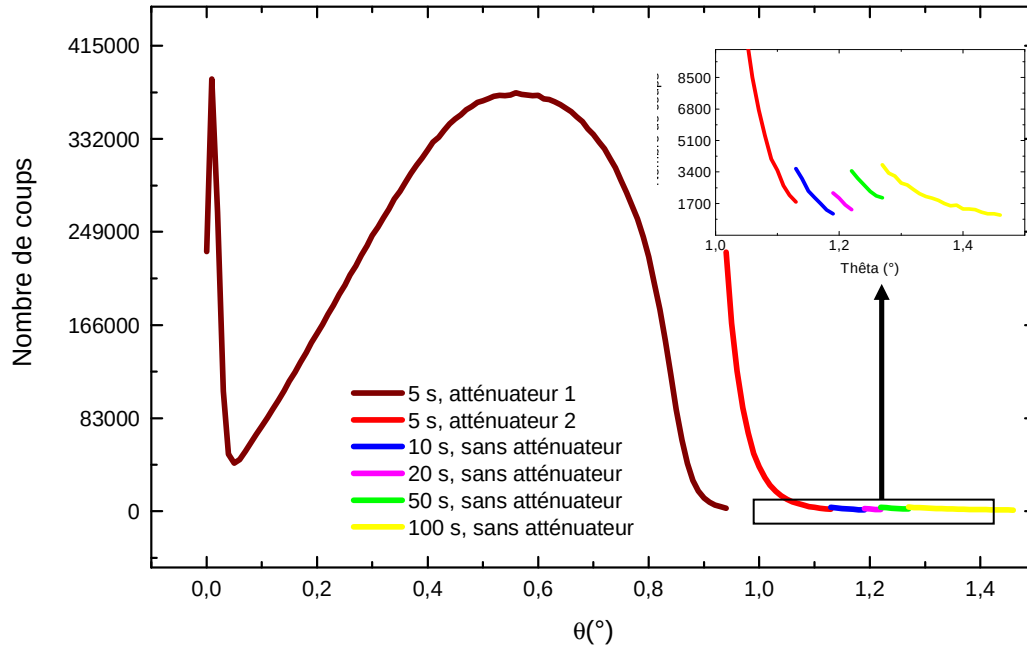


Figure 27 : Courbes de réflectométrie X de l'échantillon Mo_{IMN}^{BP} . En insert, zoom des différents intervalles pour $\theta > 1^\circ$.

Les différents intervalles de mesure sont ensuite superposés et recalculés afin d'obtenir une courbe continue de même pas en abscisse.

Sur la Figure 27, on remarque que peu après 0° l'intensité chute avant de remonter et d'atteindre un quasi-palier. Ceci est dû au fait qu'en dessous d'un certain angle θ_{SO} (SO pour spill-over) dépendant de la largeur de la fente d'entrée du faisceau d_{en} et de la largeur de l'échantillon l (Figure 28), le faisceau est plus large que l'échantillon et donc seule une partie du faisceau va être réfléchi par l'échantillon.

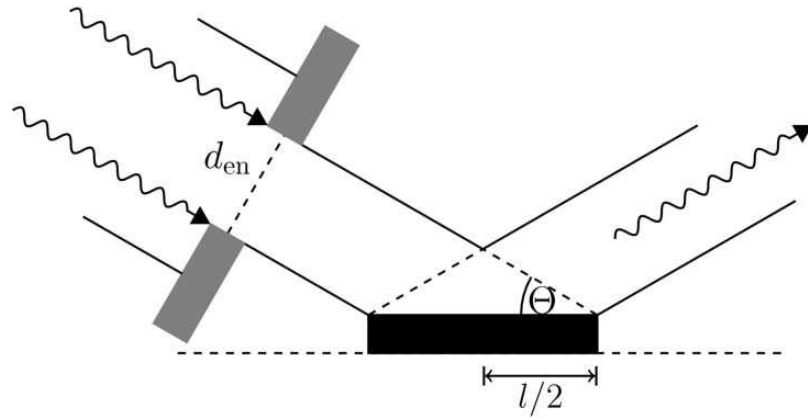


Figure 28 : représentation géométrique d'une mesure de réflectivité ([16])

Une correction géométrique de l'empreinte du faisceau incident doit donc être appliquée [30].

Le résultat de cette correction est montré sur la Figure 29 dans le cas de l'échantillon Mo_{IMN}^{BP} .

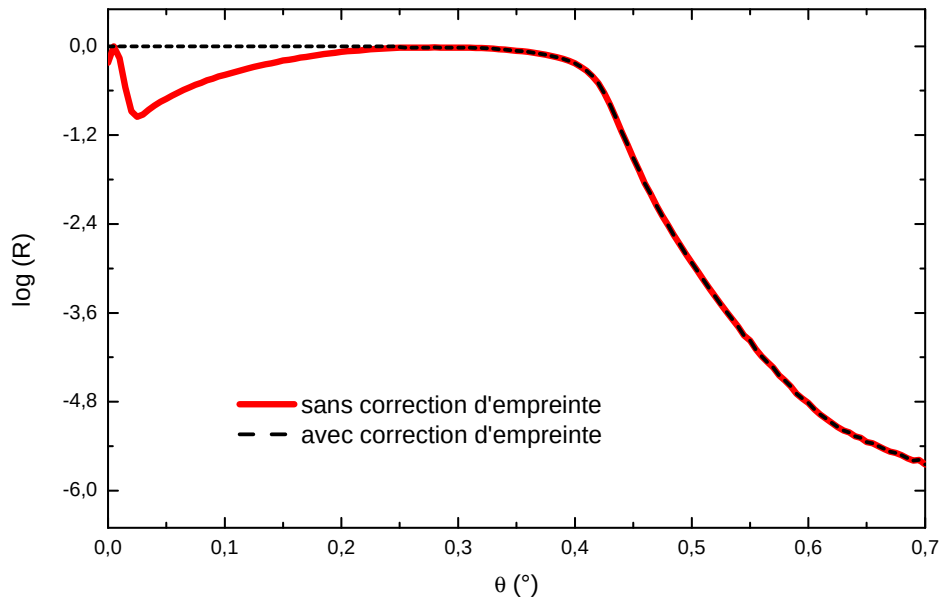


Figure 29 : Courbes de réflectométrie X de l'échantillon Mo_{IMN}^{BP} avant et après correction d'empreinte.

3.2. Résultats expérimentaux

Les courbes de réflectométrie X après correction d'empreinte des trois échantillons sont superposées sur la Figure 30. On observe une diminution de l'angle critique lorsque la pression d'argon augmente : la densité électronique de la couche diffusante est plus faible

pour des pressions d'argon plus élevées lors du dépôt de la couche de Mo. L'absence d'oscillations sur ces courbes est due au fait que la couche de Mo est épaisse (plusieurs centaines de nanomètres), sans variation de densité électronique marquée perpendiculairement à la surface, et avec une rugosité importante. La courbure du plateau aux faibles valeurs de q et pour les échantillons obtenus sous pressions standard et élevée est également caractéristique d'une forte rugosité.

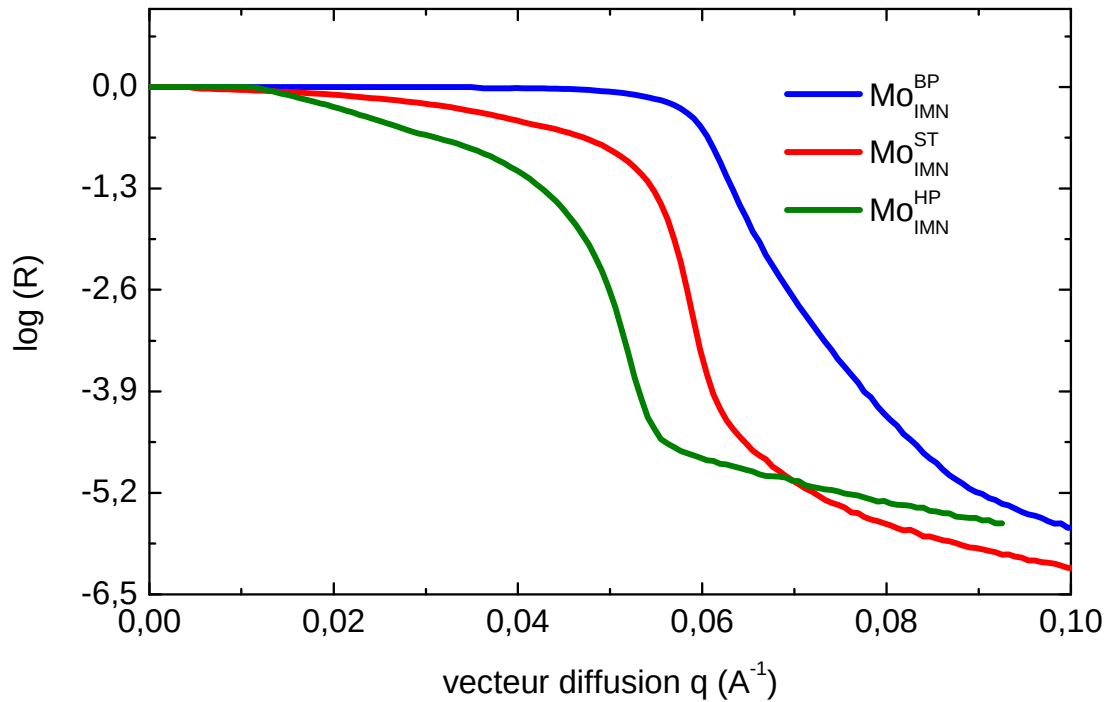


Figure 30 : Courbes de réflectométrie X des échantillons Mo_{IMN}^{BP} , Mo_{IMN}^{ST} et Mo_{IMN}^{HP} après correction d'empreinte.

Le programme MOTOFIT [27] a été utilisé pour affiner les courbes de réflectométrie par moindres carrés. Pour cela il est d'abord nécessaire de faire l'hypothèse du nombre de couches diffusantes ayant des densités de longueur de diffusion (SLD scattering length density dans le programme) différentes. La densité de longueur de diffusion est directement reliée à la densité électronique qui est une valeur complexe, avec une partie réelle liée à la diffusion du faisceau incident par la couche ainsi qu'une partie imaginaire incluant les effets d'absorption. L'épaisseur et la rugosité de chaque couche ainsi que le facteur d'échelle et le bruit de fond de la courbe sont des variables ajustables.

La longueur d'atténuation (c'est-à-dire la profondeur à laquelle l'intensité incidente est divisée par le nombre e) des rayons X émis par une anticathode en cuivre par le molybdène est d'une centaine de nanomètres à $\theta=1^\circ$ [1]. Vu les épaisseurs des films de molybdène (de 300 nm pour Mo_{IMN}^{BP} à 2 μm pour Mo_{IMN}^{HP}), ceux-ci peuvent être considérés comme ayant une épaisseur quasi-infinie vis-à-vis des conditions de réflectométrie X.

Un premier modèle (modèle 1 de la Figure 31) à une seule couche d'épaisseur infinie et de rugosité de surface r_0 a été testé mais n'a pas permis d'obtenir des résultats d'affinements satisfaisants. Un second modèle (modèle 2 de la Figure 31) composé d'une première couche d'épaisseur finie, de rugosité r_1 et de densité de longueur de diffusion SLD_1 , recouvrant une deuxième couche d'épaisseur infinie, de rugosité nulle et de densité de longueur de diffusion SLD_0 , permet d'obtenir des résultats d'affinement bien meilleurs.

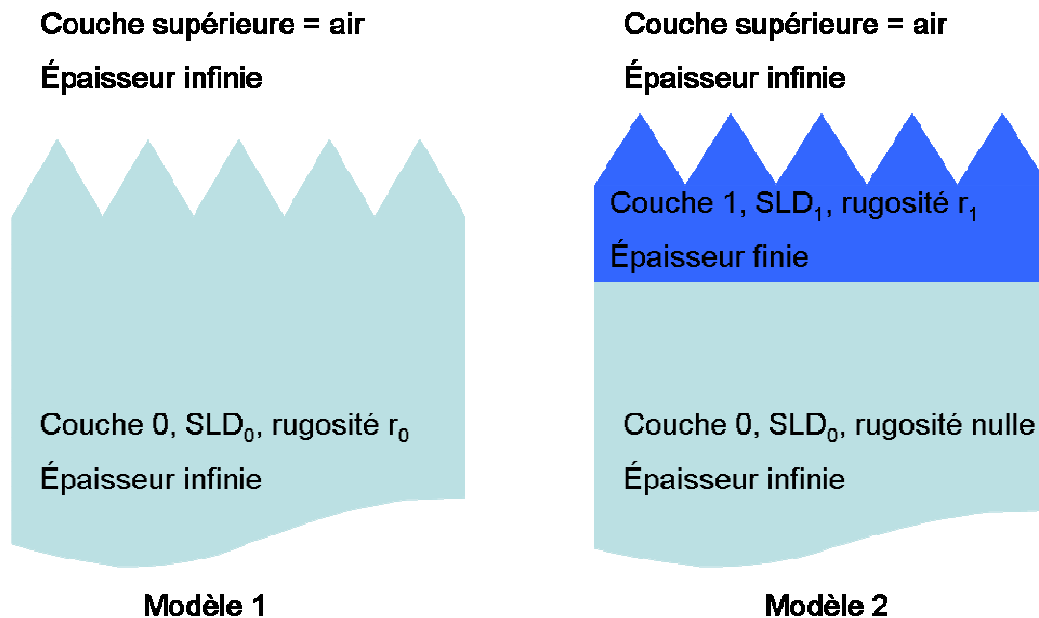


Figure 31 : représentation des modèles utilisés dans le programme MOTOFIT

La Figure 32 présente les courbes expérimentales et après affinement avec le modèle 2 pour les échantillons Mo_{IMN}^{BP} , Mo_{IMN}^{ST} et Mo_{IMN}^{HP} ainsi que la variation de la densité électronique de chacune des couches en fonction de la profondeur.

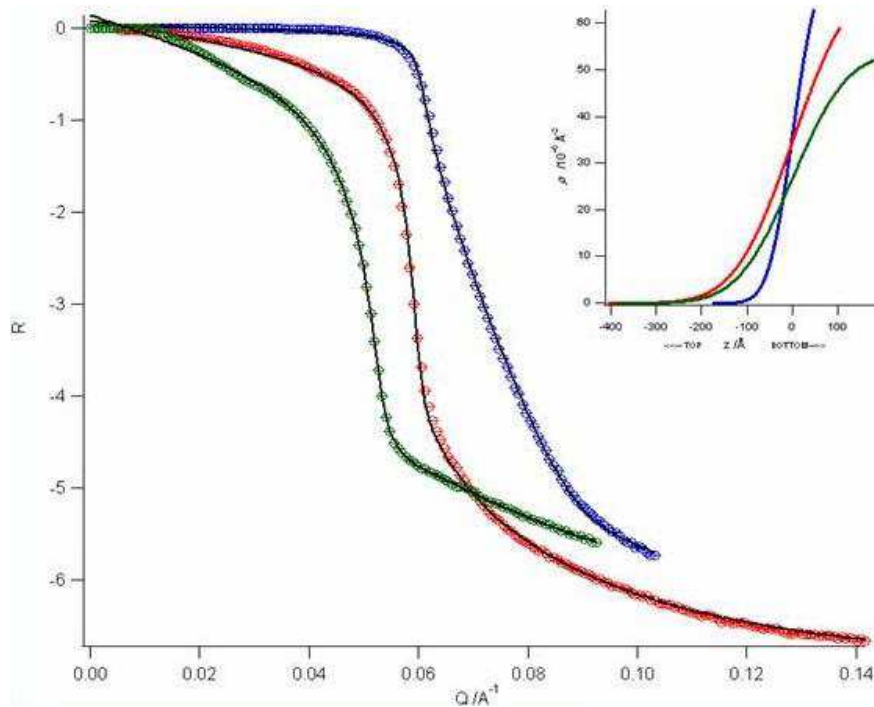


Figure 32 : affinements (courbes noires) des courbes de réflectométrie X des échantillons Mo_{IMN}^{BP} (en bleu), Mo_{IMN}^{ST} (en rouge) et Mo_{IMN}^{HP} (en vert) avec le modèle 2. En insert, courbe de densité électronique en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

L'amélioration des affinements peut bien sûr être due à l'augmentation du nombre de paramètres affinés. Cependant les résultats (Tableau 4) pour les trois courbes sont cohérents avec les caractéristiques physiques des couches de Mo :

- la rugosité de la couche superficielle augmente avec la pression d'argon et est proche des valeurs déterminées par MET (Tableau 3),
- la valeur de la SLD de la couche superficielle est égale à celle de la couche inférieure, elle diminue lorsque la pression d'argon augmente.

Echantillons	SLD ₁ Partie réelle (10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Epaisseur couche (nm)	Rugosité r_1 (nm)	SLD ₀ Partie réelle (10 ⁻⁶ Å ⁻²)
Mo_{IMN}^{BP}	72.4	4	4	72,5
Mo_{IMN}^{ST}	69.4	10	10	69,3
Mo_{IMN}^{HP}	53.6	19	10	54,5

Tableau 4 : Caractéristiques des couches des échantillons Mo_{IMN}^{BP} , Mo_{IMN}^{ST} et Mo_{IMN}^{HP} obtenues après affinement avec MOTOFIT

Si la couche diffusante est constituée d'un mélange de composés de densités électroniques différentes, la valeur de la SLD du mélange est directement liée à la fraction volumique de chaque composé. Dans notre cas, les échantillons contiennent un mélange de phases Mo et MoO₃, mais aussi peut-être Na₂MoO₄.2H₂O (la possibilité de la présence de vide entre les colonnes a été exclue, comme en témoignent les images MET). En considérant ces 3 phases on a donc la relation suivante :

$$\text{SLD (couche)} = \% \text{ vol. (Mo)} \times \text{SLD(Mo)} + \% \text{ vol. (MoO}_3) \times \text{SLD(MoO}_3) + \% \text{ vol. (Na}_2\text{MoO}_4.2\text{H}_2\text{O)} \times \text{SLD(Na}_2\text{MoO}_4.2\text{H}_2\text{O)}$$

En première approximation, la SLD de chaque composé pur peut être estimée à partir de la densité massique des produits cristallisés (Tableau 5).

	Mo	MoO ₃	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O
Masse volumique (g.cm ⁻³)	10.22	4.7	3.8
SLD Partie réelle (10 ⁻⁶ Å ⁻²)	76	37	32

Tableau 5 : valeurs des parties réelles de SLD pour les 3 composés purs

A partir de ces valeurs, on peut donc évaluer la fraction volumique de la phase inter colonnaire (Tableau 6). Ceci a été fait en considérant les deux cas extrêmes : un mélange de phases Mo et MoO₃ ou bien un mélange de phases Mo et Na₂MoO₄.2H₂O.

Fraction volumique	Mo_{IMN}^{BP}	Mo_{IMN}^{ST}	Mo_{IMN}^{HP}
MoO ₃	9 %	17 %	57 %
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	8 %	15 %	51 %

Tableau 6 : fractions volumiques de la phase intercolonnaire des 3 échantillons Mo_{IMN}^{BP} , Mo_{IMN}^{ST} et Mo_{IMN}^{HP}

Les valeurs obtenues pour ces deux cas extrêmes sont très proches avec environ 8-9 % de MoO₃, Na₂MoO₄.2H₂O ou de mélange de ces phases pour l'échantillon Mo_{IMN}^{BP} , 15-17 % pour

l'échantillon Mo_{IMN}^{ST} et 51-57 % pour l'échantillon Mo_{IMN}^{HP} . Cette dernière valeur peut sembler anormalement élevée ; cependant comme le montrent les images MET (Figure 22), la fraction volumique de la phase amorphe est beaucoup plus importante en surface dans l'échantillon Mo_{IMN}^{HP} que pour les échantillons Mo_{IMN}^{BP} et Mo_{IMN}^{ST} qui présentent des bords de colonnes presque rectilignes et avec une faible rugosité.

La réflectométrie X est une technique de caractérisation qui nous a permis de quantifier la fraction volumique d'oxydes de molybdène (MoO_3 , $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) présente dans les couches minces de molybdène déposées sur substrat de verre sodocalcique. Nous avons ainsi pu observer que cette fraction volumique augmente avec la pression d'argon utilisée lors du dépôt.

4. Origine de l'oxygène

Nous venons de voir que la couche de molybdène est constituée de colonnes métalliques entourées d'une phase amorphe d'oxydes de molybdène dont la fraction volumique augmente avec la pression d'argon utilisée pendant le dépôt. L'oxygène présent dans la phase amorphe peut provenir de trois sources :

- Le substrat via Na_2O , K_2O , CaO , MgO ...
- L'oxygène et l'eau de l'atmosphère lors de la sortie de la couche du bâti de dépôt.
- L'oxygène et l'eau résiduels présents dans le bâti pendant le dépôt.

4.1. 1^{ère} hypothèse : le substrat comme source d'oxygène

Afin de vérifier l'hypothèse du substrat comme source d'oxygène, des dépôts ont été réalisés simultanément sur un substrat SLG et sur un wafer de silicium monocristallin. Une étude XPS a montré, après érosion des échantillons jusqu'en milieu de couche, des rapports atomiques Mo/O identiques dans les 2 cas [35]. L'épaisseur d'analyse par XPS valant environ 5 nm, une érosion préférentielle de la phase oxydée par rapport à la phase métallique, même faible, peut entraîner une mauvaise interprétation. Il faut donc envisager les deux possibilités suivantes :

- Il y a érosion préférentielle de la phase amorphe oxydée intercolonnaire par rapport au molybdène, ce qui peut entraîner un faible écart entre les rapports Mo/O même si l'un des échantillons peut contenir plus d'oxyde. Cette hypothèse est illustrée sur la Figure 33 a.
- Il n'y a pas d'érosion préférentielle, la quantité relative d'oxyde serait donc la même avec les 2 substrats. Dans ce cas la largeur intercolonnaire peut être cependant différente entre les 2 échantillons avec soit des colonnes de Mo de petits diamètres et des espaces inter colonnaires faibles, soit des colonnes de Mo de grands diamètres et des espaces inter colonnaires larges, de manière à avoir un volume relatif d'oxyde identique. Cette 2^{ème} hypothèse est illustrée sur la Figure 33 b.

Toutefois les images MET (en section transverse) des couches minces de Mo déposées à une pression d'argon de 15 mTorr sur des substrats SLG et Si (Figure 34) montrent que le substrat ne semble pas avoir d'effet significatif sur la largeur des colonnes de Mo. Quelle que soit la nature des substrats (SLG, Si), les colonnes possèdent des largeurs de l'ordre de 50 nm (en haut de colonne) et les espaces intercolonnaires varient de 1 à quelques nm.

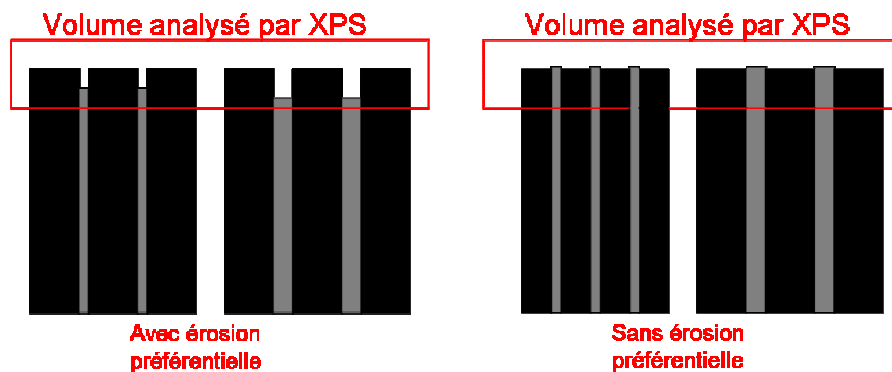


Figure 33 : représentation schématique du volume analysé par XPS (a) dans le cas d'une érosion préférentielle et (b) sans érosion préférentielle

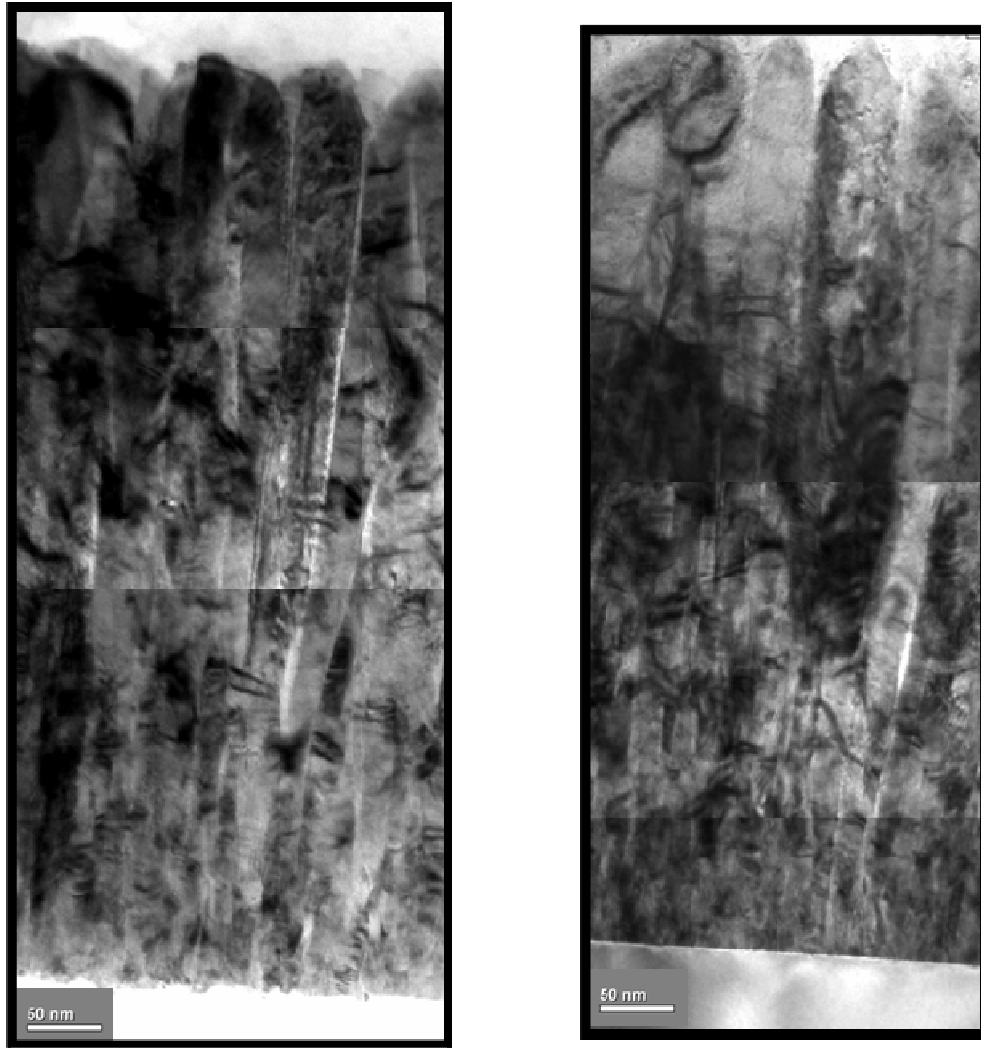


Figure 34 : Images MET en section transverse des couches minces de Mo déposées à une pression d'argon de 15 mTorr sur substrat SLG (à gauche) et Si (à droite)

Le substrat en silicium n'est pas totalement exempt d'oxygène puisqu'une couche d'oxyde est toujours présente en surface. L'image HRTEM en section transverse montre une couche d'oxyde amorphe de 1-2 nm d'épaisseur (Figure 35). Cette épaisseur est typique d'un oxyde natif pour un wafer de silicium exposé à l'air [26].

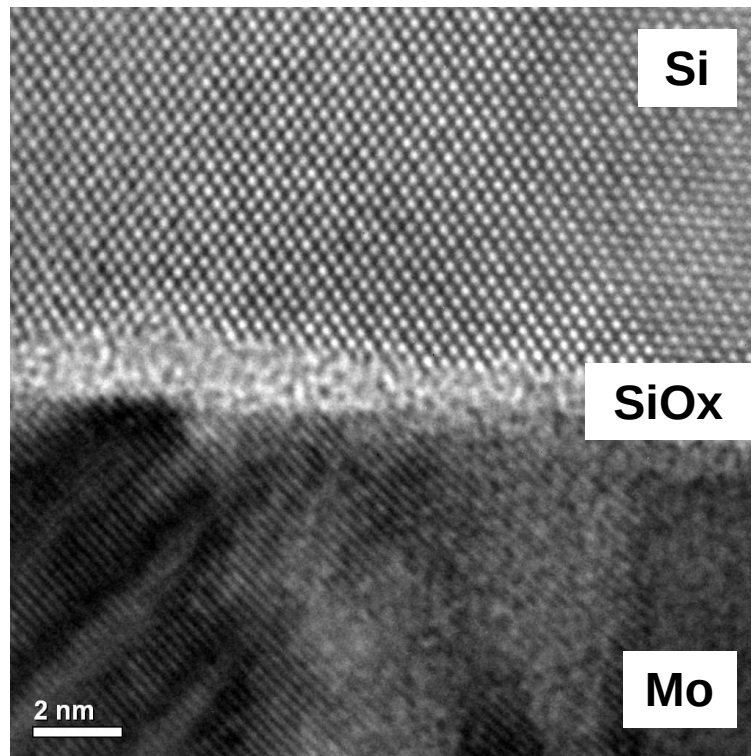


Figure 35 : Image en section transverse de l'interface Si/Mo de l'échantillon déposé à une pression d'argon de 15 mTorr

A partir du modèle géométrique simplifié ci-dessous (Figure 36) considérant la couche mince constituée de colonnes de molybdène à base carrée de 30 nm de côté, 600 nm de long et séparées de 1 nm par une phase d'oxyde de molybdène, il est possible d'estimer la quantité d'oxygène provenant du SiO_x nécessaire à l'oxydation du Mo.

L'épaisseur d'oxyde natif (e) équivalente au volume d'oxyde intercolonnaire est estimée à 20 nm environ.

La quantité d'oxyde natif sur le substrat de silicium (1-2nm) étant très inférieure d'un ordre de grandeur (20 nm) à la quantité requise, celui-ci ne peut donc pas être seul à l'origine de la formation de la phase intercolonnaire.

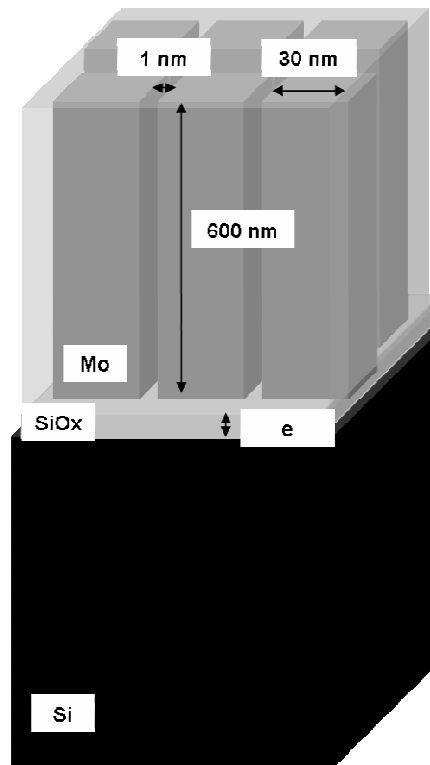


Figure 36 : modèle géométrique utilisé pour l'estimation de l'épaisseur d'oxyde natif (e) équivalente au volume intercolonnaire (Colonnes carrées de 30 nm de côté, 600 nm de long, séparées de 1 nm)

4.2. 2^{ème} hypothèse : l'oxygène et l'eau de l'atmosphère ambiante comme source d'oxygène

Afin d'écarter ou de conserver la 2^{ème} hypothèse à savoir l'oxydation de la couche à l'atmosphère ambiante, un échantillon de Mo déposé sur wafer de Si à une pression d'argon de 15 mTorr a été mis immédiatement à l'abri de l'air après sa sortie du bâti, puis gratté avec une pointe diamant au dessus d'une grille de MET. L'échantillon n'a donc été soumis à l'atmosphère ambiante que pendant une durée inférieure à quelques minutes. Les images MET (Figure 37) montrent la présence d'une phase amorphe en bord de colonnes et dans les espaces intercolonnaires. Cependant il est difficile de totalement écarter une possible oxydation du film pendant les quelques minutes passées à l'atmosphère ambiante, notamment à cause du caractère nanométrique de la microstructure des couches de molybdène et de la forte réactivité du Mo vis-à-vis du dioxygène et de l'eau.

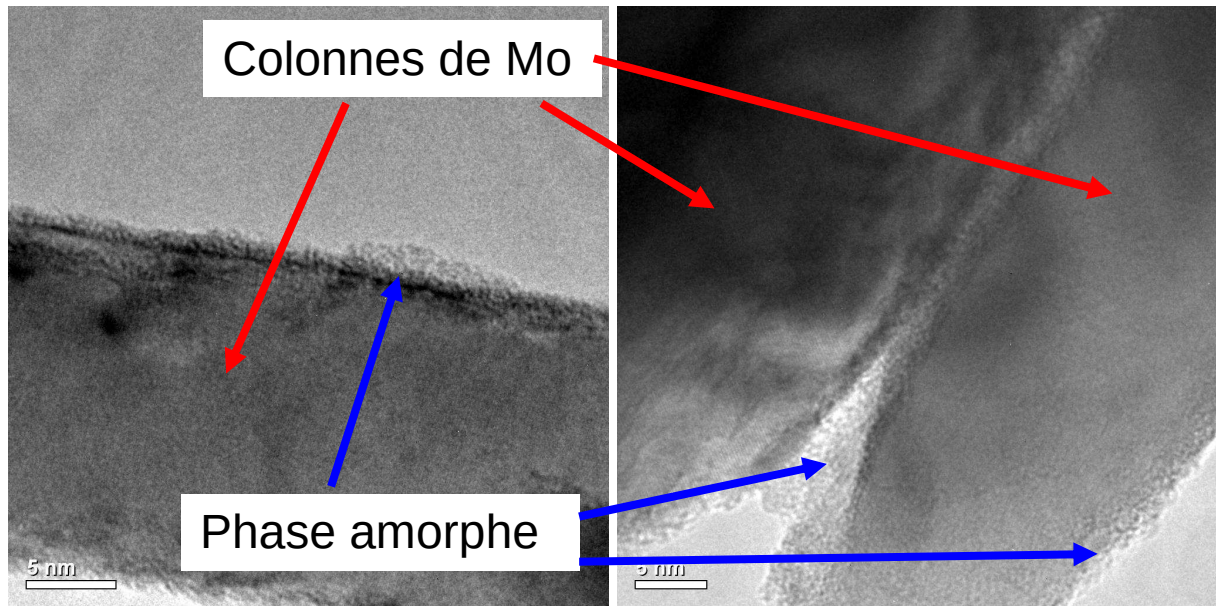


Figure 37 : Images MET de l'échantillon de Mo déposé sur Si à une pression d'argon de 15 mTorr préparé par grattage

4.3. 3^{ème} hypothèse : l'oxygène et l'eau du vide résiduel dans le bâti de dépôt

Cette 3^{ème} hypothèse va être validée à partir d'observations MET réalisées sur des films minces de molybdène déposés par étapes successives. En effet afin de relaxer les contraintes dans le film de molybdène et limiter les inhomogénéités dues au dépôt magnétron, les films de Mo sont généralement obtenus par passage multiple sous la cible métallique. Comme le montre la Figure 38 le premier effet de ce déplacement sur la morphologie des colonnes est leur courbure qui est due à la variation de l'angle moyen des atomes de Mo incidents par rapport à la surface de l'échantillon. Le deuxième effet du déplacement sous la cible est l'apparition de zones claires parallèles à la surface. Les images MET en section transverse de ces zones claires montrent la présence d'une zone amorphe avec une épaisseur pouvant aller jusqu'à 5 nm (Figure 39).

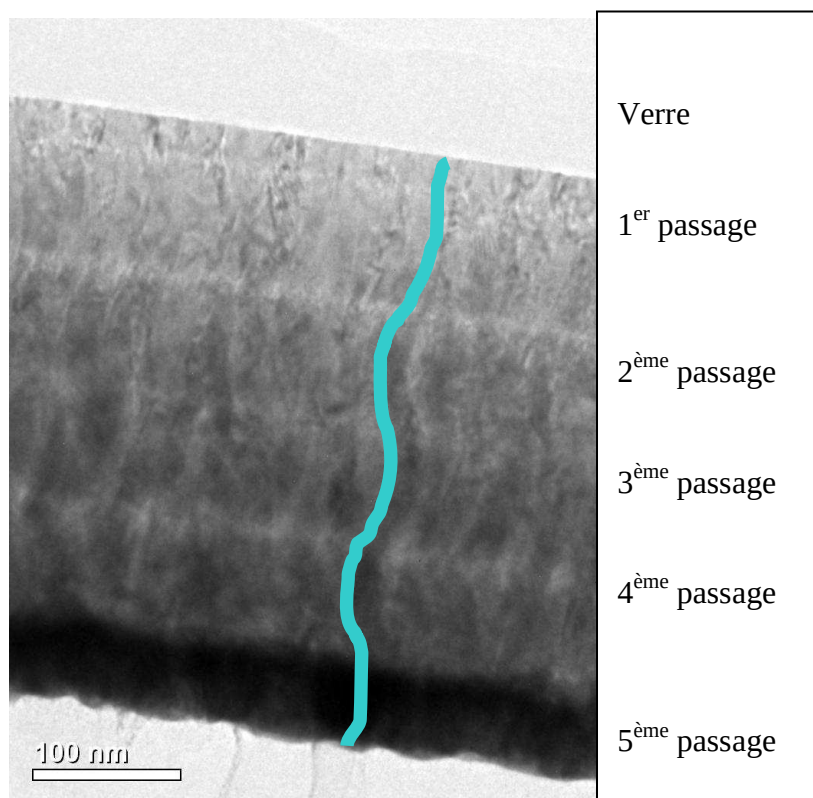


Figure 38 : image MET en section transverse d'une couche de molybdène déposée en plusieurs passages (en bleu, courbure des colonnes de Mo)

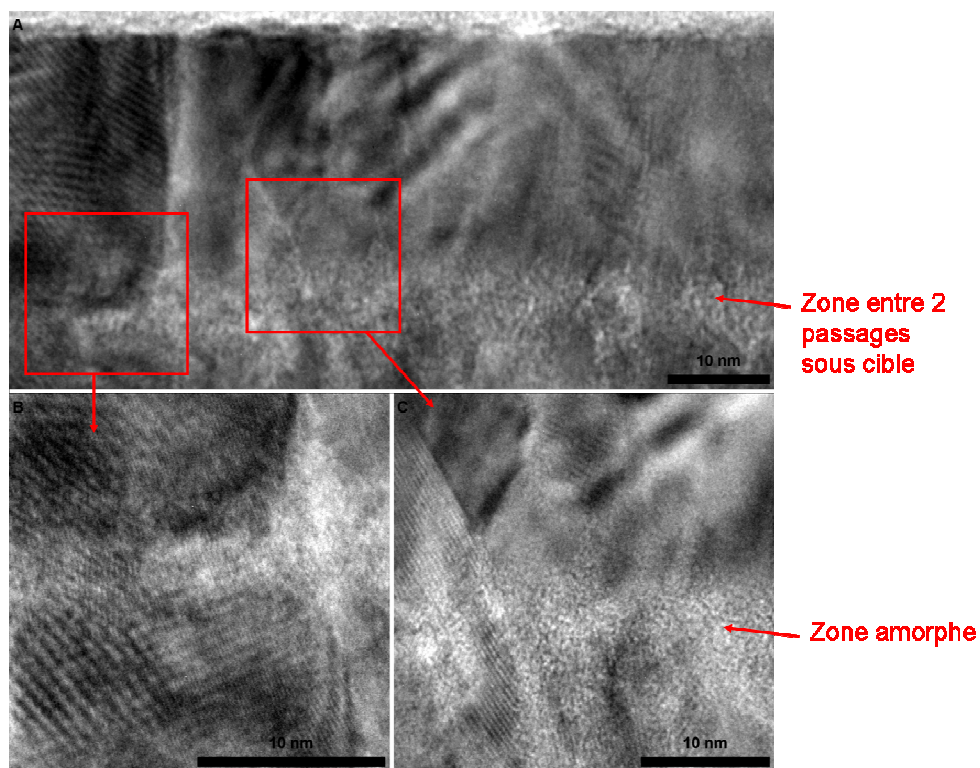


Figure 39 : images MET en section transverse d'une couche de molybdène déposée en plusieurs passages sous la cible

Ceci est confirmé par les résultats SIMS de la Figure 40 obtenus sur les échantillons St Gobain Recherche en mode dynamique. Les profils de concentration en oxygène présentent un nombre de maxima égal au nombre de rotations en dehors de la cible [8].

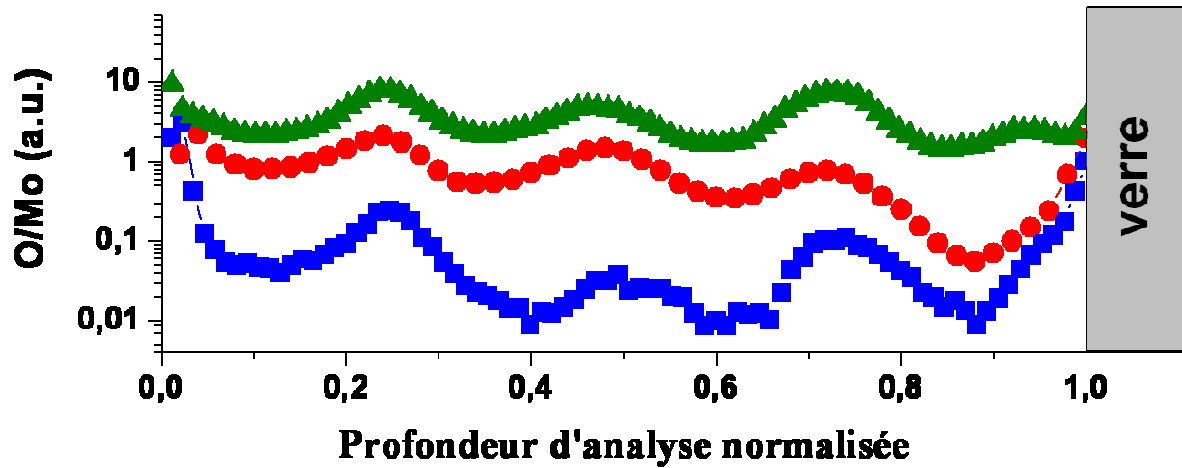


Figure 40 : courbes SIMS du rapport O/Mo des échantillons St Gobain Recherche Mo_{SG}^{BP} (en bleu), Mo_{SG}^{ST} (en rouge) et Mo_{SG}^{HP} (en vert).

Entre 2 passages sous la cible la surface du film est soumise à l'oxygène et l'eau résiduels présents dans le bâti de dépôt entraînant une augmentation de la teneur en oxygène dans la couche. Si les périodicités du ratio O/Mo sont comparables dans la profondeur de l'échantillon, les amplitudes diffèrent et varient continûment d'un échantillon à l'autre.

On peut donc conclure de l'ensemble de ces résultats que la source d'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde de Mo n'est probablement pas le substrat et que la phase amorphe oxydée entre les colonnes et entre deux passages sous la cible se forme à partir de l'oxygène et de l'eau résiduels présents dans le bâti de dépôt. On ne peut cependant pas exclure totalement une oxydation supplémentaire à l'atmosphère ambiante.

5. Discussion et conclusion partielle

5.1. Microstructure des couches minces de molybdène

Le modèle de Thornton [33] permet de prédire la microstructure des revêtements métalliques déposés par pulvérisation cathodique en fonction de la pression d'argon et du rapport entre la température du substrat T et la température de fusion du métal T_M (dans notre cas 2623 °C pour le molybdène) (Figure 41).

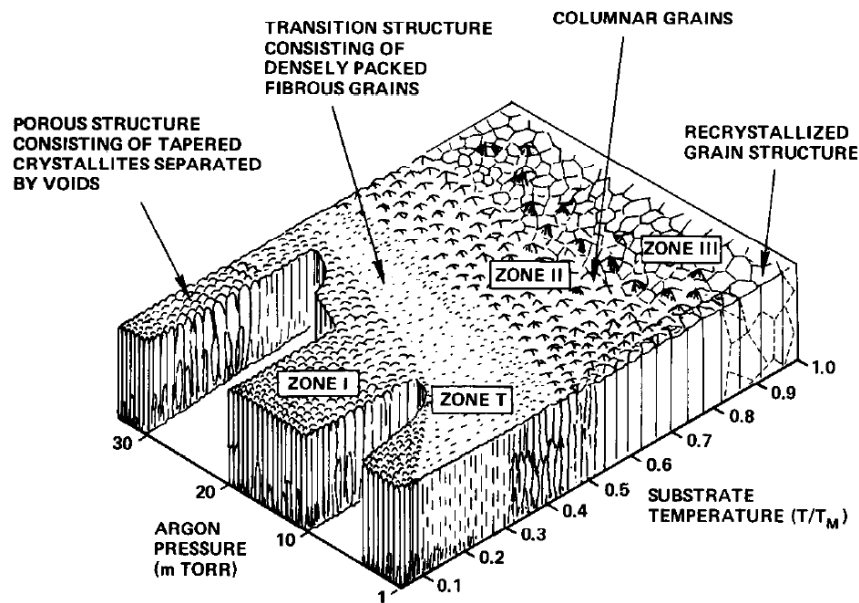


Figure 41: Représentation schématique de la microstructure des revêtements métalliques (extrait de [34])

Les conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des échantillons de ce chapitre, à savoir des pressions d'argon comprises entre 0,75 et 15 mTorr et une température du substrat très inférieure à la température de fusion du molybdène, correspondent, dans le modèle de Thornton, à la zone I pour les pressions les plus élevées (une structure poreuse constituée de cristallites coniques séparées par des vides) et à une zone intermédiaire entre I et T (des grains fibreux empilés avec une forte densité) pour les pressions les plus faibles.

A basse température, la diffusion des adatoms à la surface du substrat est faible. La morphologie des couches est alors principalement déterminée par l'angle d'incidence des atomes de molybdène par rapport à la surface et le phénomène d'ombrage atomique qui va en découler : c'est le modèle d'agrégation balistique. A basse pression d'argon les atomes de

molybdène pulvérisés subissent peu de collisions avant d'arriver sur le substrat avec un angle proche de la normale à la surface. De plus leur énergie cinétique est suffisante (plusieurs eV) pour qu'ils puissent se réorganiser à la surface ; il y a alors formation d'une structure relativement dense. A l'opposé, à haute pression d'argon, la diffusion de surface est plus limitée, les angles entre la trajectoire des atomes incidents et la surface très variables. La formation de structures tridimensionnelles va alors être accentuée par le phénomène d'ombrage et conduire à des structures poreuses voire dendritiques avec des vides inter et intra-colonnaires ([28], [5]).

L'évolution de la structure de nos couches minces en fonction de la pression d'argon est identique à celle trouvée dans la littérature ([4], [32]).

5.2. Oxydation des couches minces de molybdène

Lee et Doo ont montré que la corrosion du molybdène est très faible à l'air sec à une température inférieure à 200 °C et qu'une couche d'oxyde de seulement 1 à 3 couches atomiques se forme après 70 jours à température ambiante [25]. La présence de molécules d'eau en complément de l'oxygène est donc nécessaire à l'oxydation/corrosion du molybdène.

Le vide résiduel pendant le dépôt de la couche de molybdène n'est pas exempt de molécules d'eau et de dioxygène, trois sources coexistent :

- la pression de base dans le bâti de dépôt de molybdène du laboratoire est de $0,75 \cdot 10^{-6}$ Torr donc loin des conditions d'ultravide. Or la pression partielle en oxygène de la réaction $\text{Mo} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{MoO}_2$ est très faible (10^{-27} Torr à 500 °C [24]).
- l'argon contient de l'eau ($[\text{H}_2\text{O}] < 3$ ppm) et du dioxygène ($[\text{O}_2] < 2$ ppm)
- le bâti est totalement mis à l'air pour introduire les substrats de verre et n'est pas étuvé. Les parois internes contiennent donc des molécules d'eau adsorbées à leur surface. Nous avons estimé le nombre de moles d'oxygène nécessaires pour atteindre les fractions volumiques d'oxyde obtenues dans le paragraphe 3.2. Cette valeur est équivalente au nombre de moles d'une monocouche de dioxygène sur les parois internes du bâti.

L'oxydation du molybdène dépend également de la température du substrat. Castaneda *et al.* ont montré l'influence de cette température sur la formation d'oxydes de molybdène (lors d'un dépôt par évaporation de molybdène). En dessous de 310 °C le molybdène n'est pas affecté alors qu'il est oxydé sous forme Mo^{6+} au dessus de cette température [9].

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant des ions sodium provenant du verre diffusent dans le molybdène. Cela permet l'obtention d'un mélange de molybdate du type Na_2MoO_4 hydraté et de composés du type $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ comme le montrent les diagrammes de phases de la Figure 42.

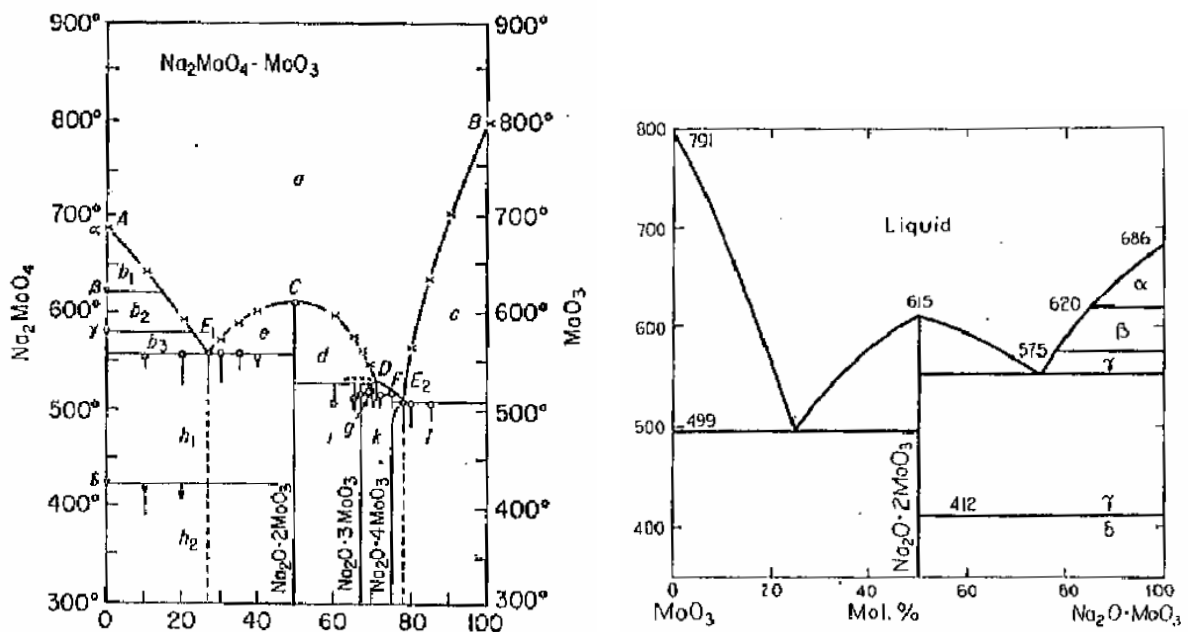


Figure 42 : diagrammes de phase des systèmes Na_2MoO_4 - MoO_3 (à gauche) et MoO_3 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ (à droite) [23]

Dans nos conditions de dépôt, l'oxydation du molybdène est donc possible et la formation d'un mélange de trioxyde de molybdène et de molybdate de sodium est très probable.

5.3. Diffusion du sodium à travers la couche de molybdène

Scofield *et al.* [31] et Bodegard *et al.* [7] ont montré dans les années 90 que le sodium diffusait depuis le substrat en verre jusque dans la couche de CIGSe à travers le molybdène, et que la teneur en sodium dans le contact arrière était liée à la teneur en oxygène dans cette couche de molybdène.

Pour pouvoir diffuser à l'extérieur du verre, le sodium doit dans une première étape diffuser dans le verre lui-même. Nous allons revenir rapidement sur la structure du verre sodocalcique pour expliquer cette diffusion. Les verres à base de silice sont constitués d'un réseau tridimensionnel désordonné de tétraèdres SiO_4 liés entre eux par les sommets (Figure 43).

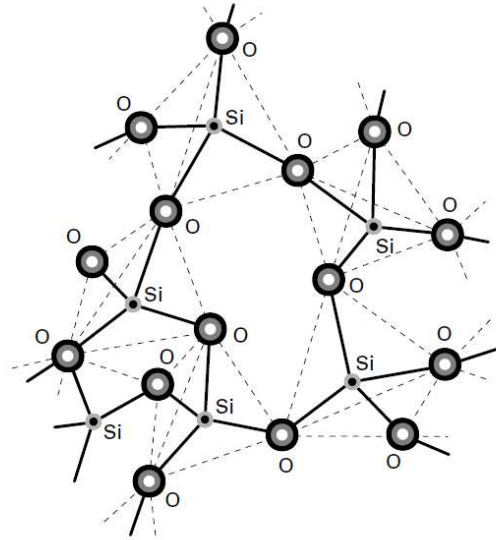


Figure 43 : Représentation schématique de la structure d'un verre de silice (extrait de [29])

Dans le cas des verres sodocalciques, l'introduction d'oxydes tels que Na_2O , CaO ou MgO , appelés « modificateurs de réseau » va limiter la formation des oxygènes pontants (liés à deux atomes de Si). Une représentation est donnée dans le cas du sodium sur la Figure 44.

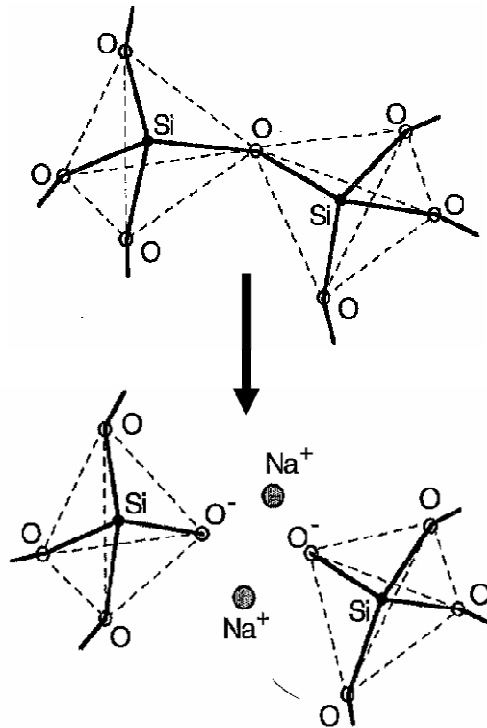


Figure 44 : Limitation de la formation d'oxygènes pontants par introduction de Na_2O dans le réseau de silice lors de la formation du verre (extrait de [6])

Chaque ion Na^+ n'est associé qu'à un oxygène non pontant alors que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont associés à deux oxygènes non pontants pour assurer la neutralité électrique. Ceci explique la plus forte mobilité des ions alcalins dans le verre par rapport aux cations alcalino terreux.

La description de la structure du verre la plus acceptée est celle du réseau aléatoire modifié (MRN Modified Random Network) établi par Greaves [17] (Figure 45). Ce modèle décrit le verre comme un mélange de deux réseaux s'interpénétrant : le premier réseau est formé par les tétraèdres SiO_4 et le deuxième contient les cations modificateurs de réseau. Ce deuxième réseau forme des canaux pouvant être considérés comme des chemins de percolation avec une forte mobilité ionique.

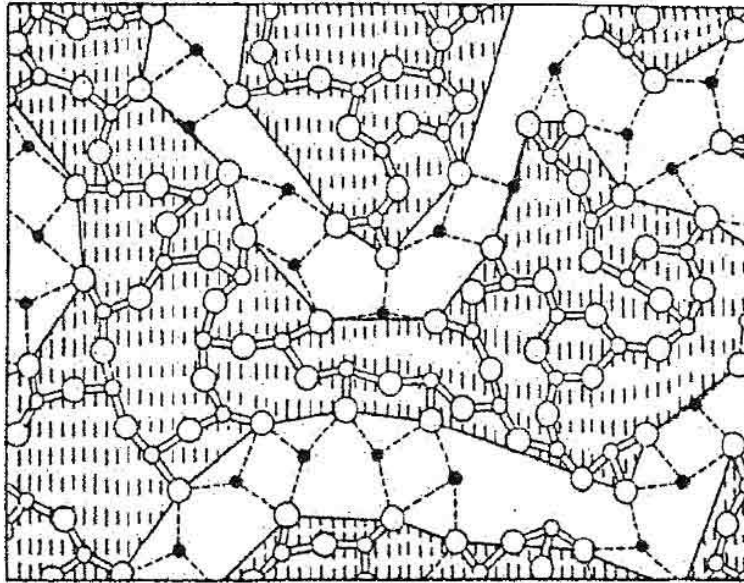
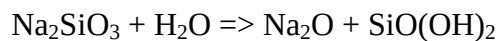


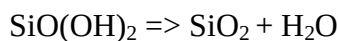
Figure 45 : représentation du modèle MRN de Greaves (extrait de [17])

La surface du verre peut subir une réaction d'hydrolyse en présence de molécules d'eau :



Cette réaction est bien sûr la plus probable dans l'atmosphère ambiante mais aussi dans le bâti qui contient également des molécules d'eau.

Lors du dépôt de la couche de molybdène, la température du substrat en verre n'est pas contrôlée. L'augmentation de la température sous l'effet du bombardement de la surface par les atomes de molybdène peut entraîner la réaction de condensation suivante :



Le sodium a un fort impact sur les propriétés électriques [22] et structurales [11] de la couche d'absorbeur. Les performances photovoltaïques des cellules vont donc être fortement liées à la capacité de la couche de molybdène de rendre disponible plus ou moins d'ions sodium pendant la croissance de l'absorbeur. Ceci est en contradiction avec la faible diffusion du sodium dans le molybdène métallique qui vaut $2,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 800°C et doit donc être nettement plus faible à la température de dépôt du molybdène. Par contre la diffusion du sodium dans les oxydes de molybdène est nettement plus élevée. On trouve par exemple des valeurs de coefficient de diffusion chimique à température ambiante de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour les ions Na^+ dans le molybdate de sodium [10] et de $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour les ions Li^+ (qui a un rayon ionique de 76 pm proche de celui des ions sodium : 102 pm) dans des poudres de trioxyde de molybdène hydraté [18].

Les résultats SIMS obtenus sur les échantillons St Gobain Recherche (Figure 46) montrent clairement la relation entre la concentration en oxygène et celle en sodium dans les couches minces de molybdène déposées par passage multiple sous la cible et confirme donc le lien entre la phase oxydée et le sodium.

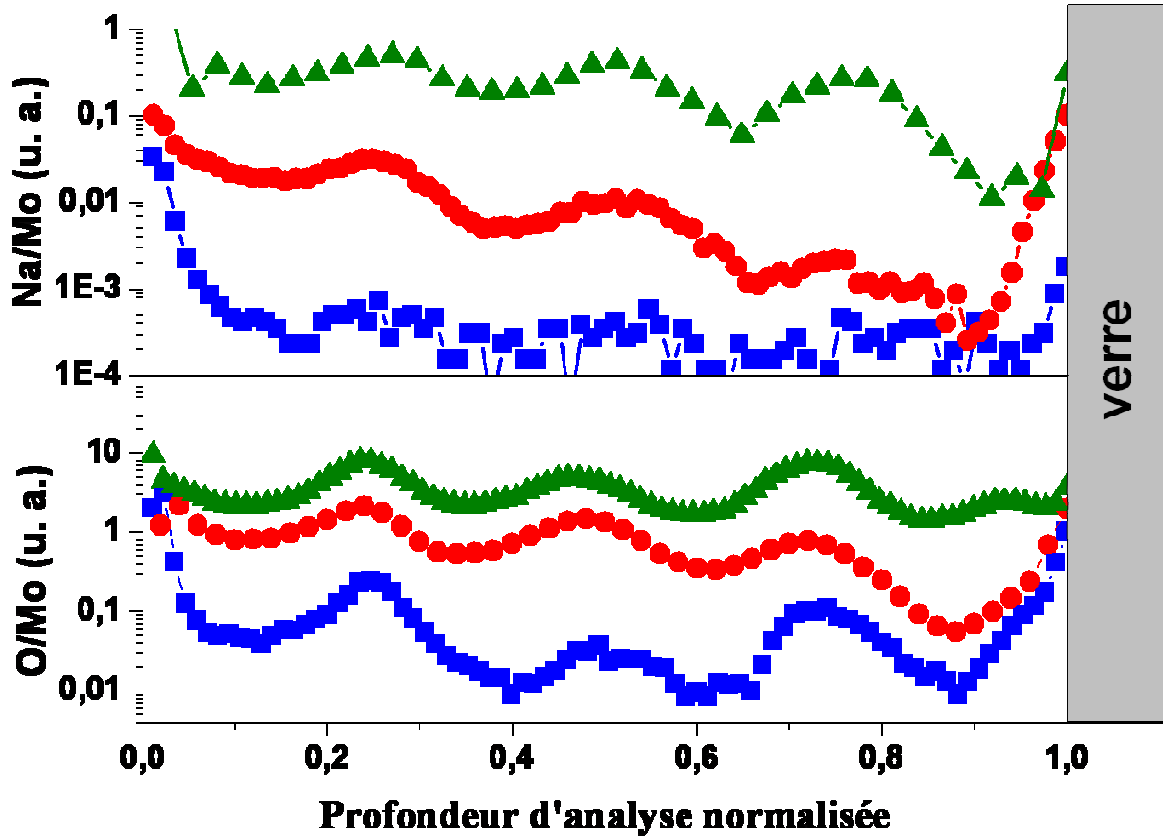


Figure 46 : courbes SIMS des rapports O/Mo et Na/Mo des échantillons St Gobain Recherche Mo_{SG}^{BP} en bleu, Mo_{SG}^{ST} en rouge et Mo_{SG}^{HP} en vert.

On peut se demander si la diffusion du sodium hors du verre entraîne son altération. L'analyse par XPS des couches Mo_{IMN}^{BP} et Mo_{IMN}^{HP} n'a pas permis d'y détecter la présence de sodium (en dehors de la surface). La concentration doit donc être inférieure à 1 %. En partant de l'hypothèse d'une concentration atomique de 1 % de sodium, ce qui semble être la limite haute, dans une couche de molybdène de 600 nm d'épaisseur, il est possible de calculer l'épaisseur de la couche à la surface du verre dont la totalité du sodium aurait diffusé. Cette épaisseur est de l'ordre de 10 nm. Cependant les images HRTEM (Figure 47) n'ont pas permis de mettre en évidence une dégradation à la surface, probablement à cause de la diffusion du sodium dans le verre lui-même qui atténue ou évite totalement un gradient de concentration en sodium.

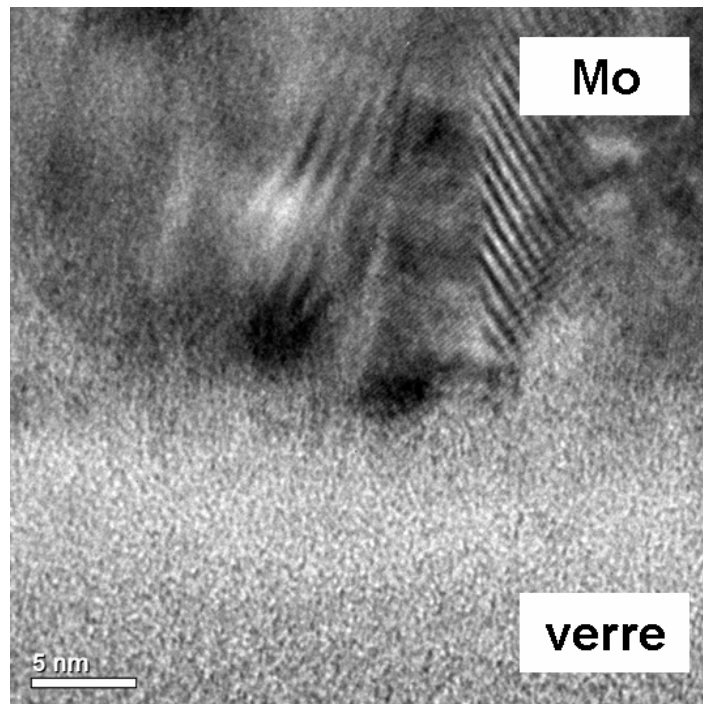


Figure 47 : image HRTEM de l'interface verre/ Mo_{IMN}^{HP}

5.4. Conclusion partielle

Le contact arrière de Mo obtenu par pulvérisation cathodique magnétron DC sur un substrat de verre sodocalcique est colonnaire avec une distance entre les colonnes qui augmente avec la pression d'argon lors du dépôt. Entre les colonnes de Mo métallique, la phase amorphe, identifiée par EELS, est constituée de trioxyde de molybdène et/ou de molybdate de sodium. Ceci est illustré sur la Figure 48.

La fraction volumique de cette phase oxydée par rapport à la phase Mo métallique a été quantifiée grâce à la réflectométrie X. Elle se forme principalement à partir de l'oxygène et de l'eau résiduels présents dans le bâti de dépôt.

La microstructure de la couche de molybdène permet donc d'avoir un contact électrique arrière constitué de molybdène métallique pour assurer une bonne conductivité électrique mais aussi d'une seconde phase pour assurer la diffusion du sodium à partir du verre sodocalcique, source de sodium qu'on peut considérer comme quasi infinie dans la gamme de concentration recherchée.

La quantité de cette phase intercolonnaire qui servira de canal de diffusion du sodium du substrat de verre vers le CIGSe pendant la croissance de ce dernier est facilement ajustable avec la pression d'argon.

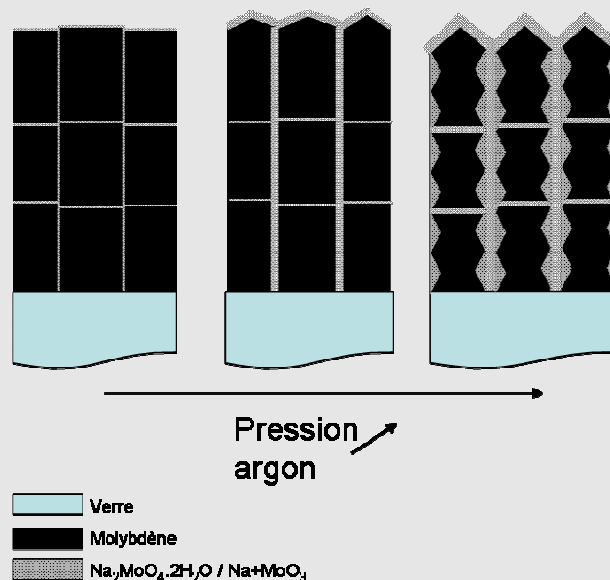


Figure 48 : représentation schématique de la microstructure de la couche de molybdène en fonction de la pression d'argon utilisée lors du dépôt.

- [1] http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html.
- [2] Magalhaes P.J. Ram S.J. Abramoff, M.D. Image processing with Image J. *Biophotonics International*, 11:36–42, 2004.
- [3] CC Ahn, O.L. Krivanek, RP Burger, M.M. Disko, PR Swann, Inc Gatan, and Arizona State University. HREM Facility. *EELS Atlas: A Reference Collection of Electron Energy Loss Spectra Covering All Stable Elements*. HREM Facility, Center for Solid State Science, Arizona State University, 1983.
- [4] Hamda A. Al-Thani, Matt Young, Sally Asher, and Falah S. Hasoon. Microstructure characterization of Mo back contact used for CIGS based solar cell. *Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, 33rd:224–227, 2008.
- [5] A. Anders. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*, 518(15):4087 – 4090, 2010.
- [6] James Barton and Claude Guillemet. *Le verre: science et technologie*. EDP sciences Les Ulis, 2005.
- [7] Marika Bodegard, Karin Granath, Lars Stolt, and Angus Rockett. The behaviour of Na implanted into Mo thin films during annealing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58(2):199 – 208, 1999.
- [8] P. Bommersbach, L. Arzel, M. Tomassini, E. Gautron, C. Leyder, M. Urien, D. Dupuy, and N. Barreau. Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin film properties and related solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011.
- [9] S. I. Castaneda, I. Montero, J. M. Ripalda, N. Diaz, L. Galan, and F. Rueda. X-ray photoelectron spectroscopy study of low-temperature molybdenum oxidation process. *Journal of Applied Physics*, 85(12):8415–8418, 1999.
- [10] S Colson, LC Klein, JM Tarascon, and D Guyomard. Evaluation of the kinetic parameters of the sodium insertion in sodium molybdates by impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(9):2359–2362, 1992.
- [11] F. Couzinié-Devy, N. Barreau, and J. Kessler. Re-investigation of preferential orientation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by the three-stage process. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(5):527–536, 2011.
- [12] J. Danet. Les alliages LixSi : analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et caractérisation électrochimique en accumulateur au lithium. PhD thesis, Université de Nantes, 2011.

- [13] Donovan Diaz-Droguett, Victor Fuenzalida, Marcela Diaz-Espinoza, and Guillermo Solorzano. Electron beam effects on amorphous molybdenum oxide nanostructures grown by condensation in hydrogen. *Journal of Materials Science*, 43:591–596, 2008.
- [14] R.F. Egerton, P. Li, and M. Malac. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron*, 35(6):399 – 409, 2004. International Wuhan Symposium on Advanced Electron Microscopy.
- [15] P. Fallon and C.A. Walsh. Computer code PEELS, University of Cambridge. 1996.
- [16] E. Gautron, M. Tomassini, L. Arzel, and N. Barreau. Investigation of intergrain compounds in sputtered Mo films applied in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell. *Surface and Coatings Technology*, 2011.
- [17] G. N. Greaves. Random network models. *NATO ASI Ser., Ser. C*, 418:87–122, 1994.
- [18] G. Guzman, B. Yebka, J. Livage, and C. Julien. Lithium intercalation studies in hydrated molybdenum oxides. *Solid State Ionics*, 86-88, Part 1(0):407 – 413, 1996. Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics.
- [19] N. Jiang, D. Su, JCH Spence, S. Zhou, and J. Qiu. Electron energy loss spectroscopy of Na in Na, Na₂O, and silicate glasses. *Journal of materials research*, 23(9):2467–2471, 2008.
- [20] George H. Smudde Jr. and Peter C. Stair. The oxidation of Mo(100) studied by XPS and surface Raman spectroscopy: the onset of MoO₂ formation and the formation of surface polymolybdate. *Surface Science*, 317(1-2):65 – 72, 1994.
- [21] Keast. Ab initio calculations of plasmons and interband transitions in the low-loss electron energy-loss spectrum. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 143(2-3):97 – 104, 2005.
- [22] B.M. Keyes, F. Hasoon, P. Dippo, A. Balcioglu, and F. Abulfotuh. Influence of Na on the electro-optical properties of Cu(In,Ga)Se₂. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1997, Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE*, pages 479 –482, sep-3 oct 1997.
- [23] David Herbert Killeffer, Arthur Linz, and Linus Pauling. Molybdenum compounds: their chemistry and technology. Interscience Publishers Easton, PA, USA, 1952.
- [24] PP Krivoruchko, BG Alapin, and EV Degtyareva. Oxygen partial pressure in the atmosphere of sintering furnaces. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 17(8):631–634, 1978.
- [25] L. H. Lee and V. Y. Doo. Corrosion and passivation of thin molybdenum films. *J. Electrochem. Soc.*, 118:443–446, 1971.
- [26] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3):1272–1281, 1990.

- [27] Andrew Nelson. Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using *MOTOFIT*. *Journal of Applied Crystallography*, 39(2):273–276, Apr 2006.
- [28] I Petrov, PB Barna, Lars Hultman, and JE Greene. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5):S117–S128, 2003.
- [29] Jean PHALIPPOU. Verres aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur, Etats de la matière*.
- [30] F. Salah, B. Harzallah, and A. van der Lee. Data reduction practice in X-ray reflectometry. *Journal of Applied Crystallography*, 40(5):813–819, 2007.
- [31] J.H. Scofield, S. Asher, D. Albin, J. Tuttle, M. Contreras, D. Niles, R. Reedy, A. Tennant, and R. Noufi. Sodium diffusion, selenization, and microstructural effects associated with various molybdenum back contact layers for CIS-based solar cells. In *Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1994 IEEE First World Conference on*, volume 1, pages 164–167. IEEE, 1994.
- [32] Y. G. Shen. Effect of deposition conditions on mechanical stresses and microstructure of sputter-deposited molybdenum and reactively sputter-deposited molybdenum nitride films. *Materials Science and Engineering A*, 359(1-2):158 – 167, 2003.
- [33] John A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4):666–670, 1974.
- [34] John A. Thornton. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12(4):830–835, 1975.
- [35] M. Tomassini. Synthèse de couches minces de molybdène et application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ co-évacués. PhD thesis, 2013.
- [36] D. Wang, DS Su, and R. Schlögl. Electron beam induced transformation of MoO₃ to MoO₂ and a new phase MoO. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630(7):1007–1014, 2004.

Chapitre 4

Caractérisation de l'interface Mo/CIGSe

Le substrat sur lequel va être déposé la couche d'absorbeur à base de Cu(In,Ga)Se_2 est donc constitué de verre recouvert par une couche de Mo plus ou moins dense, à travers laquelle peuvent diffuser les composés sodés pendant la croissance de la couche de CIGSe. Cependant l'interface Mo/CIGSe n'est pas directe puisqu'une partie du molybdène va être sélénisée sous forme de MoSe_2 et va entraîner la formation de 2 nouvelles interfaces Mo/ MoSe_2 et MoSe_2 /CIGSe.

1. Caractéristiques du MoSe_2 pouvant influencer les propriétés photovoltaïques

Dans cette première partie, nous allons revenir brièvement sur quelques caractéristiques du composé MoSe_2 importantes dans le contexte des cellules solaires en couches minces.

1.1. Structure cristalline de MoSe_2

Les couches de Mo et de CIGSe sont donc séparées par une couche de diséléniure de molybdène. Le composé MoSe_2 possède une structure lamellaire formée de feuillets Se-Mo-Se. Les feuillets sont constitués d'atomes de Mo en coordinence prismatique trigonale avec des liaisons iono-covalentes alors qu'ils sont faiblement liés entre eux (liaison de type van-der-Waals) perpendiculairement à l'axe c. Deux empilements différents des feuillets donnent lieu aux polytypes 2H et 3R (Figure 49) de groupes d'espace et de paramètres de maille $P6_3/mmc$, $a=3.2830 \text{ \AA}$, $c=12.9180 \text{ \AA}$ pour la structure 2H (fiche ICSD 644346) et $R3m$, $a=3.2920 \text{ \AA}$, $c=19.3920 \text{ \AA}$ pour la structure 3R (fiche ICSD 16948). Quel que soit le polytype la distance interfeuillets est de l'ordre de $6.5 \text{ \AA}$.

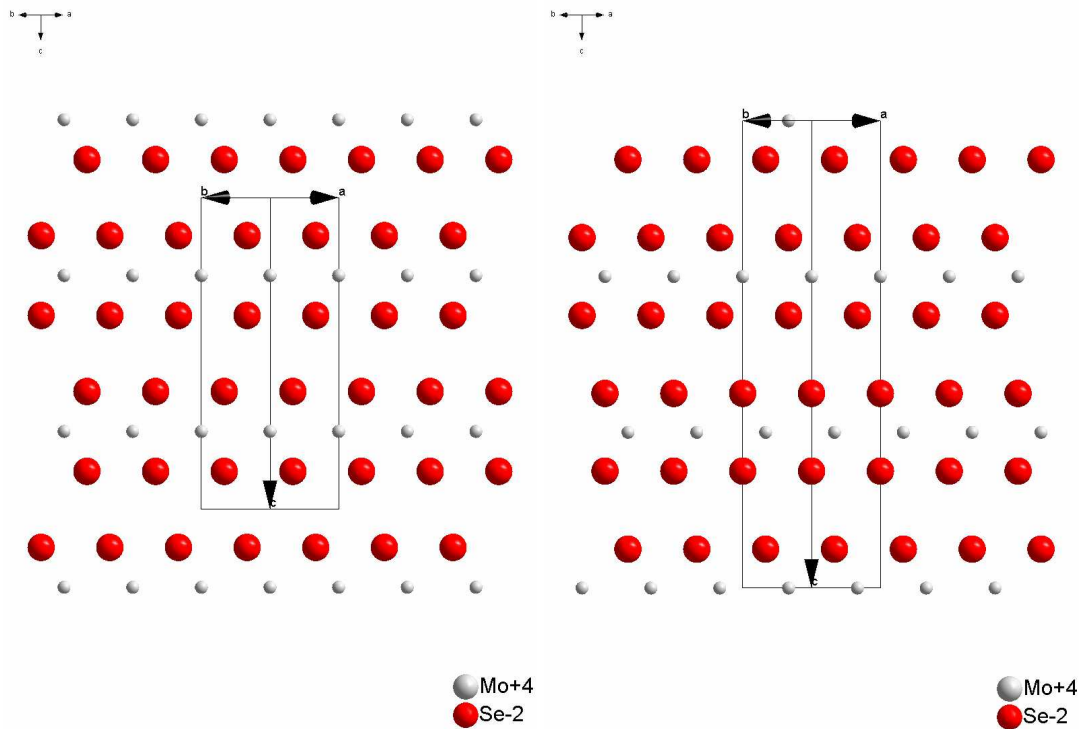


Figure 49 : représentation selon la direction [110] des polytypes 2H (à gauche) et 3R (à droite) du MoSe₂.

1.2. Influence de la couche de MoSe₂ sur les caractéristiques physiques du matériau

L'effet le plus important de cette couche intermédiaire entre le Mo et le CIGSe concerne les caractéristiques électriques des cellules. Elle permet d'assurer un contact électrique quasi-ohmique entre le Mo et le CIGSe alors que le contact direct Mo/CIGSe est de type Schottky ([24], [25]).

L'orientation des feuillets par rapport à la surface du substrat de Mo a également une influence sur :

- l'adhésion : le caractère 2D marqué de la structure de MoSe₂ lié à la présence de liaisons iono-covalentes dans le plan des feuillets et de type Van der Waals dans la direction perpendiculaire se traduit par une forte propension à l'exfoliation. Par suite, la présence de feuillets parallèles aux plans d'interfaces Mo/MoSe₂ et MoSe₂/CIGSe peut entraîner des problèmes de tenue mécanique.
- la conductivité électrique : Hu *et al.* [9] ont montré une forte anisotropie des propriétés électriques sur un monocristal de MoSe₂ puisque les conductivités valent

$0.25 (\Omega cm)^{-1}$ et $1.71 \times 10^{-4} (\Omega cm)^{-1}$ selon que la mesure est réalisée parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

- la diffusion et l'intercalation : elles sont facilitées par les sites lacunaires tétraédriques et octaédriques disponibles entre les feuillets. Si on considère la couche de MoSe₂ comme une couche tampon entre le Mo et le CIGSe la diffusion et l'intercalation d'espèces seront facilitées avec l'axe c parallèle aux interfaces. De nombreuses publications ont traité ce sujet (par exemple [13] dans le cas du sodium, [22] de l'indium, ou [20] du gallium).

La Figure 50 schématise ces propriétés liées à la structure lamellaire du MoSe₂.

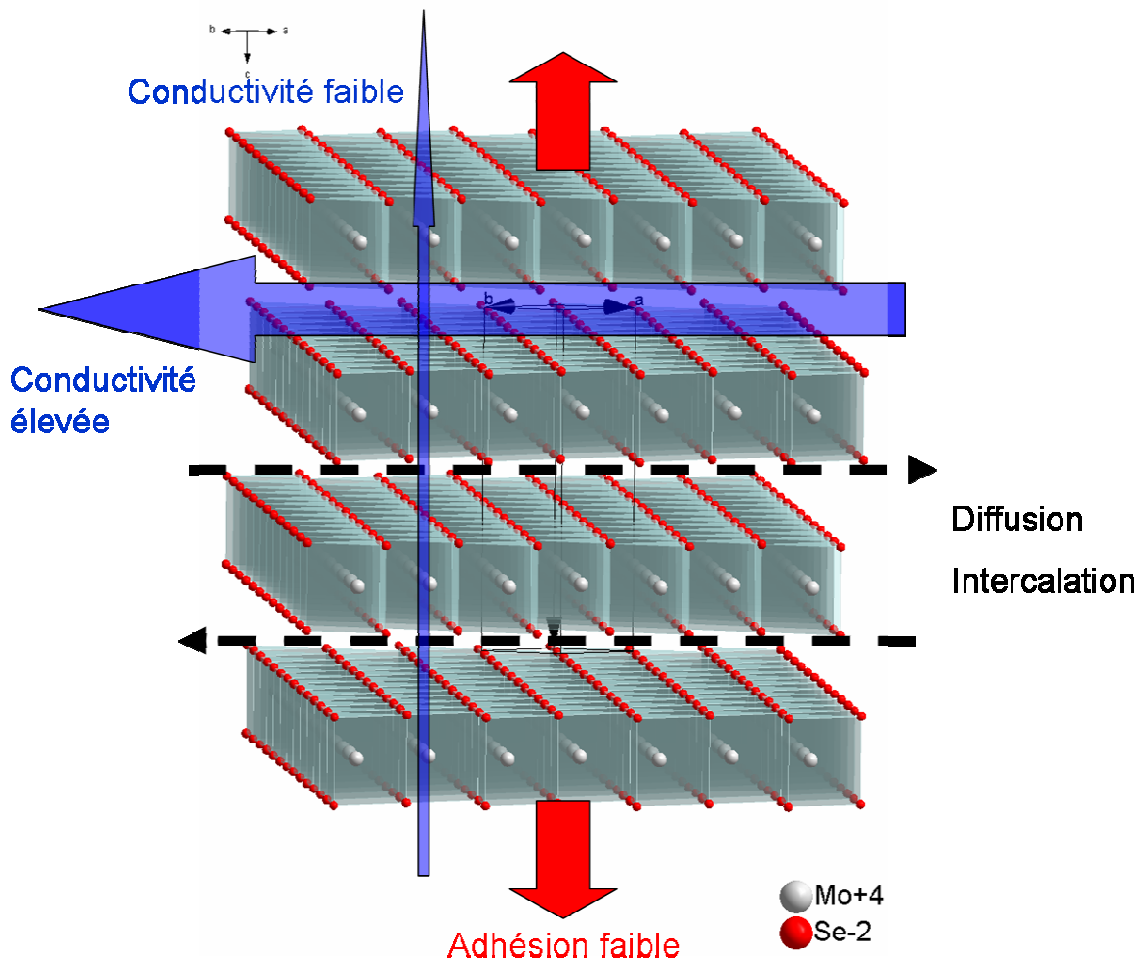


Figure 50 : représentation schématique des propriétés liées à la structure lamellaire de la couche de MoSe₂.

2. Influence des conditions de dépôt sur la structuration de la couche de MoSe₂

Dans la littérature, plusieurs facteurs influençant la formation, l'épaisseur et l'orientation de la couche de MoSe₂ ont été étudiés. Nous allons les détailler dans cette partie.

2.1. Température du substrat

Krishnan *et al.* [11] ont réalisé une étude de la croissance du MoSe₂ in situ par DRX en température à partir d'une couche de Mo déposée par pulvérisation magnétron RF sur un substrat en verre sans sodium, en présence de poudre de Se. Sous atmosphère d'azote, les réflexions 100 et 110 du MoSe₂ sont observées à partir de 410 °C et leurs intensités augmentent jusqu'à 520 °C. Ceci révèle la formation d'une couche de MoSe₂ présentant des feuillets perpendiculaires à la surface du substrat dès 410 °C et dont l'épaisseur augmente avec la température. On ne peut cependant pas exclure la présence d'une couche avec une orientation différente à des températures inférieures si son épaisseur est trop faible pour être mise en évidence par DRX. Caballero *et al.* ont observé par spectroscopie Raman la formation de MoSe₂ sur un substrat Mo/polyimide à 330° C en présence de NaF [5]. Abou-Ras *et al.* [4] ont déterminé par MET l'épaisseur et l'orientation des couches de MoSe₂ obtenus par sélénisation de Mo déposé sur substrat Si en réacteur tubulaire en fonction de la température du substrat et du temps. En dessous de 550 °C, l'épaisseur de la couche reste de l'ordre de 10 nm quelle que soit la durée du dépôt avec l'axe c perpendiculaire au substrat. Au dessus de cette température, l'épaisseur augmente avec le temps et l'axe c est parallèle à la surface du Mo. Ces auteurs pensent que la variation de l'épaisseur de la couche de MoSe₂ en fonction de son orientation peut s'expliquer par le fait que les atomes de Se peuvent atteindre plus facilement la couche de Mo par simple diffusion entre les feuillets de MoSe₂ déjà formés lorsque les feuillets sont perpendiculaires à la surface, alors que leur diffusion à travers les feuillets est beaucoup plus faible. Ils proposent également une hypothèse sur l'orientation de l'axe c en fonction de la température : en augmentant la température, les différences entre les coefficients d'expansion thermique du Mo et du MoSe₂ pourraient conduire à un changement d'écart de paramètres de maille et finalement à un changement d'orientation préférentielle.

Nous allons maintenant vérifier si cette dernière hypothèse est vérifiée dans notre cas. Les couches de molybdène déposées au laboratoire sont orientées préférentiellement selon la direction [110] [35]. Sur la Figure 51, les plans atomiques à l'interface Mo/MoSe₂ sont

présentés selon les 2 orientations possibles pour l'axe c, à savoir Mo (110) // MoSe₂ (001) et Mo (110) // MoSe₂ (110).

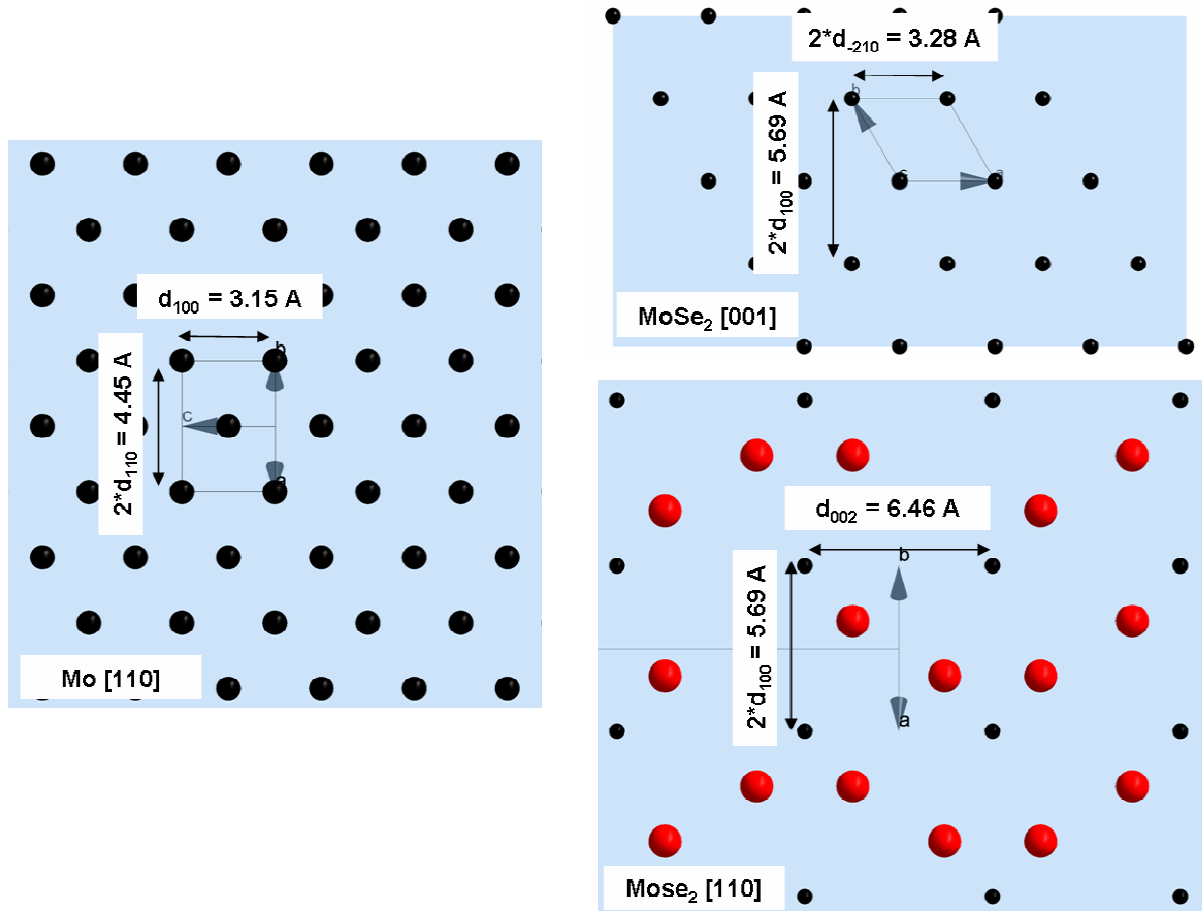


Figure 51 : représentation des plans atomiques (110) du Mo, (001) et (110) du MoSe₂ (en noir atomes de Mo, en rouge atomes de Se)

Les orientations présentées sur la figure dans les plans (001) et (110) du MoSe₂ sont celles permettant d'obtenir le meilleur accord de positions atomiques par rapport à l'orientation choisie pour le plan (001) du Mo. Le désaccord D entre les positions atomiques peut alors être calculé pour chacune des orientations du MoSe₂ dans les deux directions principales avec les relations suivantes :

1. Cas Mo (110) // MoSe₂ (001) :

$$D_a^{(001)} = \frac{2 \times d_{-210}(\text{MoSe}_2) - d_{100}(\text{Mo})}{d_{100}(\text{Mo})}$$

$$D_b^{(001)} = \frac{2 \times d_{100}(\text{MoSe}_2) - 2 \times d_{110}(\text{Mo})}{2 \times d_{110}(\text{Mo})}$$

2. Cas Mo (110) // MoSe₂ (110) :

$$D_a^{(110)} = \frac{d_{002}(\text{MoSe}_2) - 2 \times d_{100}(\text{Mo})}{2 \times d_{100}(\text{Mo})}$$

$$D_b^{(110)} = \frac{2 \times d_{100}(\text{MoSe}_2) - 2 \times d_{110}(\text{Mo})}{2 \times d_{110}(\text{Mo})}$$

On peut tout d'abord remarquer que les valeurs de $D_b^{(001)}$ et $D_b^{(110)}$ sont identiques. L'orientation préférentielle ne sera donc pas influencée par ces désaccords. A partir des coefficients d'expansion thermique de Mo et 2H-MoSe₂ ([1] et [7]), il est possible de calculer l'évolution des désaccords de positions atomiques $D_a^{(001)}$ et $D_a^{(110)}$ en fonction de la température. Les résultats présentés sur la Figure 52 montrent une faible évolution, sans croisement des droites. Dans les configurations présentées ici, le changement d'orientation préférentielle ne peut donc pas être attribué à la variation des écarts de paramètres de maille en fonction de la température.

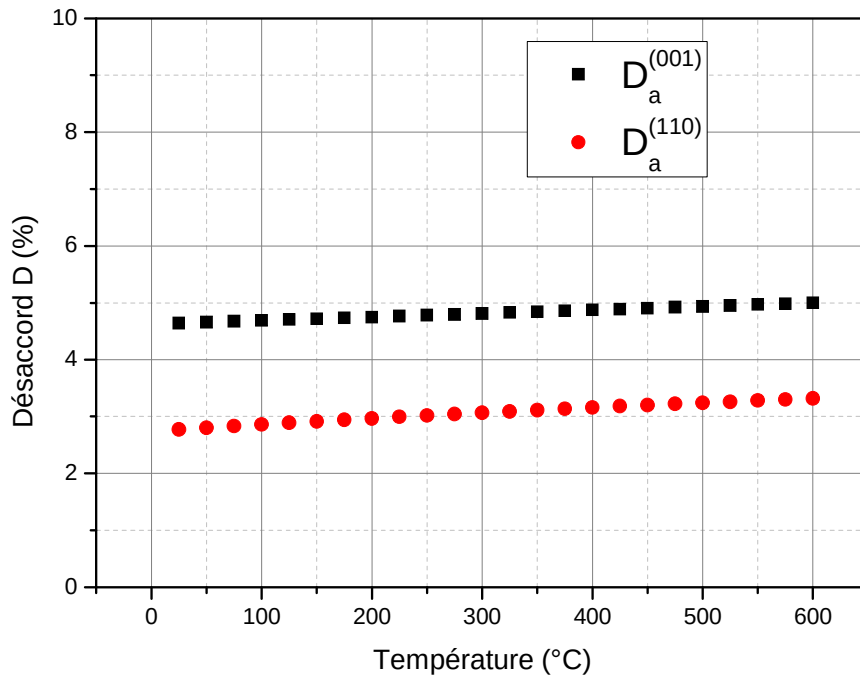


Figure 52 : variation des désaccords de positions atomiques $D_a^{(001)}$ et $D_a^{(110)}$ en fonction de la température

2.2. Composition relative en Cu, In et Ga lors du dépôt de la couche d'absorbeur

En conditions Cu riche (c'est-à-dire $y=[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])>1$), différents auteurs ont montré que l'épaisseur de MoSe_2 est très faible avec l'axe c perpendiculaire à la surface alors qu'en conditions In et Ga riches, l'épaisseur est beaucoup plus importante, l'axe c étant principalement parallèle à la surface (dépôt par coévaporation dans [24], par CVD avec 2 sources Ga_2Se_3 et Cu_2Se dans [25]). L'analyse des images MET réalisées par Würz [25] montre une couche de MoSe_2 de 170 nm d'épaisseur avec l'axe c parallèle à la surface côté molybdène puis qui se courbe pour devenir perpendiculaire à l'interface $\text{MoSe}_2/\text{CIGSe}$ en formant une sorte de dôme. L'hypothèse de l'épaisseur liée à la facilité de diffusion du Se entre les feuillets ne peut être validée dans ce cas là. Park *et al.* [16] ont montré que l'épaisseur de MoSe_2 dépend de la séquence de dépôts des précurseurs obtenus par pulvérisation de cibles CuGa et In dans un procédé RTP (Rapid Thermal Process) : $\text{Mo/CuGa/In} > \text{Mo/In/CuGa/In} > \text{Mo/CuGaIn} > \text{Mo/In/CuGa}$.

2.3. Présence de sodium

Wada *et al.* [24] ont observé une plus forte croissance de MoSe_2 pour un substrat en verre sodo-calcique que pour le même substrat avec une barrière au sodium (SiO_2). Rostan *et al.* [17] ont sélénisé une couche de 10 nm de Mo déposé par « electron gun evaporation » sur un film de ZnO:Al uniquement en présence de NaF en attribuant cette réactivité à « l'effet catalytique » du Na^+ via la formation de polysélénides de sodium selon le modèle de Braunger [4]. Cependant l'impact du Na^+ sur la croissance de MoSe_2 n'est pas toujours vérifié puisque des couches épaisses ont été obtenues avec un substrat Si dans [4] et un substrat de verre sans sodium dans [11]. Würz *et al.* n'ont pas observé de différence de structure par DRX avec ou sans Na^+ mais une différence d'adhésion de la couche de CIGSe qu'ils attribuent à une densité de surfaces de contacts plus faible sans Na^+ [25].

2.4. Densité de la couche de Mo

Ce dernier point est bien sûr à associer à la quantité de Na^+ disponible pendant la sélénisation du Mo. En effet, comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, il existe un lien entre la densité de la couche de Mo, c'est-à-dire la distance entre les colonnes métalliques, et la diffusion du sodium à travers celle-ci. Zhu *et al.* [27] et Yoon *et al.* [26] ont observé une

diminution de l'épaisseur de MoSe₂ avec l'augmentation de la pression d'Ar pendant le dépôt de Mo par pulvérisation magnétron DC, ce qui est contradictoire *a priori* avec l'hypothèse d'une croissance favorisée par le Na⁺. Pour une pression de dépôt donnée (1,2 Pa), ils ont également mesuré l'épaisseur de MoSe₂ en fonction de l'épaisseur d'une barrière aux ions Na⁺ (SiO₂) et ont obtenu un optimum (Figure 53).

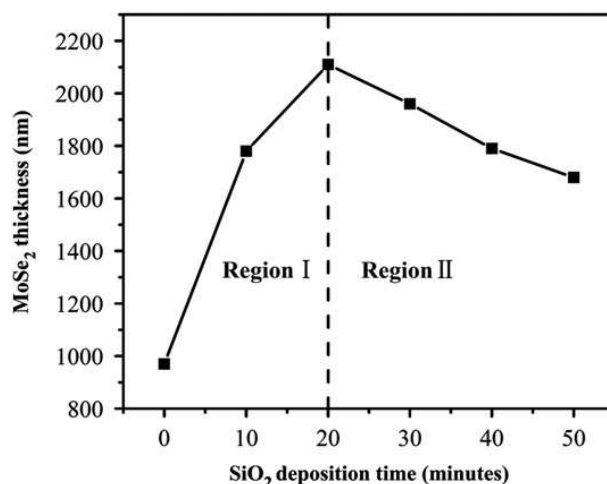


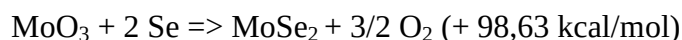
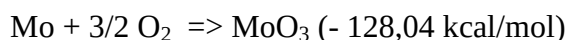
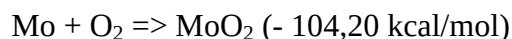
Figure 53 : épaisseur de la couche de MoSe₂ en fonction de la durée de dépôt de la couche de SiO₂ (servant de barrière à la diffusion du Na⁺) (extrait de [27])

Cet optimum pourrait être expliqué par la présence de Na₂Se_x (avec x=1-6, sauf 5 [4]) en surface de la couche de Mo pendant la sélénisation :

- dans la région I, lorsque la quantité d'ions sodium diminue, la valeur de x augmente pour atteindre 6 et former le composé Na₂Se₆. La température de fusion des polysélénides Na₂Se_x diminue lorsque x augmente (Na₂Se >875 °C, Na₂Se₂ 495 °C, Na₂Se₃ 313 °C, Na₂Se₄ 290 °C, Na₂Se₆ 258 °C [12]), favorisant la sélénisation du Mo lorsque x est élevé.
- dans la région II, la quantité d'ions sodium, et donc de composés Na₂Se_x, devient de plus en plus faible, entraînant une diminution de l'épaisseur de MoSe₂.

2.5. Oxydation de la couche de molybdène

Palm *et al.* [15] ont trouvé que l'épaisseur de la couche de MoSe₂ était plus faible sur des couches de Mo riches en oxygène. Cet effet a été confirmé par des études récentes qui montrent que la présence d'oxydes de Mo (sous la forme de MoO₂ ou MoO₃) limite la formation de MoSe₂ ([6], [21]). Ce comportement peut être expliqué à partir des valeurs des énergies libres de Gibbs des réactions suivantes :



En effet, les réactions thermodynamiquement favorisées sont les réactions d'oxydation du molybdène. Cependant les conditions de sélénisation dans un bâti de dépôt sont loin de l'équilibre, notamment parce que les dépôts sont réalisés en conditions de surstœchiométrie en sélénium.

L'ensemble de ces données de la littérature montre qu'il est difficile d'en extraire des lois de comportement et de rendre la croissance (orientation et épaisseur) de MoSe₂ aisément prédictible. Cela est d'autant plus difficile que les conditions opératoires diffèrent (type de réacteurs, nature et caractéristiques du substrat, concentrations en ions sodium, pressions partielles en Se, O₂, températures et temps de dépôt etc...)

Nous allons dans le prochain paragraphe tenter de relier les principales caractéristiques des couches de MoSe₂ observées par MET aux conditions de dépôt utilisées dans notre laboratoire.

3. Morphologie des couches de MoSe₂ obtenues au laboratoire

D'après les paragraphes précédents, la caractérisation de la morphologie (épaisseur et orientation des feuillet) de la couche de MoSe₂ est donc nécessaire et peut dépendre de multiples facteurs. Dans ce paragraphe nous allons étudier l'effet de la densité de la couche de Mo et donc de la teneur en sodium, mais aussi l'impact de la composition relative en Cu par rapport à celle en In et Ga en début de croissance de la couche de CIGSe sur la structuration de la couche de MoSe₂.

3.1. Sélénisation des couches de Mo (avant dépôt du CIGSe)

Selon notre procédé de dépôt par coévaporation, la couche de MoSe_2 peut se former non seulement pendant le dépôt de l'absorbeur CIGSe mais aussi pendant une pré-étape de chauffage du substrat verre sodocalcique/Mo sous atmosphère sélénée. Afin d'étudier l'influence des ions Na^+ sur la sélénisation du Mo, des couches minces de Mo déposées sous des pressions d'argon différentes (2 et 10 mTorr) ont été introduites dans le bâti de dépôt puis soumises à une atmosphère de sélénium, la température du substrat verre sodocalcique/Mo étant fixée à 580 °C. Deux séries d'échantillons ont été préparées pour vérifier la reproductibilité des conditions de croissance du MoSe_2 . Pour l'observation par MET, les échantillons ont été préparés par simple grattage avec une pointe diamant au dessus d'une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous.

La Figure 54 présente des images MET de la 1^{ère} série d'échantillons avec des couches de molybdène déposées sous une pression d'argon de 2 et 10 mTorr. Des plans distants de 0,65 nm environ sont clairement visibles et correspondent à la distance interfeuillets du composé MoSe_2 . Pour l'échantillon « 2 mTorr », l'épaisseur de la couche de MoSe_2 est de 40 nm, la majorité des feuillets étant orientés perpendiculairement à la surface de Mo puis courbés à l'extrémité. Pour l'échantillon « 10 mTorr », l'épaisseur n'est plus que de 5 nm environ, les feuillets sont parallèles à la surface de Mo et entourent chacune des colonnes. Le MoSe_2 est présent en profondeur entre les colonnes en suivant leur morphologie (comme cela a été observé par Sandino *et al.* [19] avec du MoS_2 lors de la croissance de CuInS_2).

Les images MET de la Figure 55 ont été réalisées sur la 2^{ème} série d'échantillons avec des couches de molybdène déposées sous une pression d'argon de 2, 10 et 15 mTorr. Les observations sont très différentes de la 1^{ère} série puisque quelle que soit la pression d'argon utilisée lors du dépôt de la couche de molybdène, l'épaisseur de la couche de MoSe_2 est très faible (de l'ordre de 5 nm) avec des feuillets parallèles à la surface des colonnes de Mo. Des conditions de dépôts « identiques » réalisés sur des substrats similaires ne donnent donc pas les mêmes résultats. Cependant il faut rappeler que le bâti est totalement mis à l'air avant d'introduire de nouveaux substrats et qu'il n'y a pas d'étuvage avant un dépôt de molybdène. On peut donc notamment s'attendre à des variations de concentrations en molécules d'eau et

d'oxygène entre deux dépôts. Il semble donc difficile de répéter des conditions de dépôt strictement identiques.

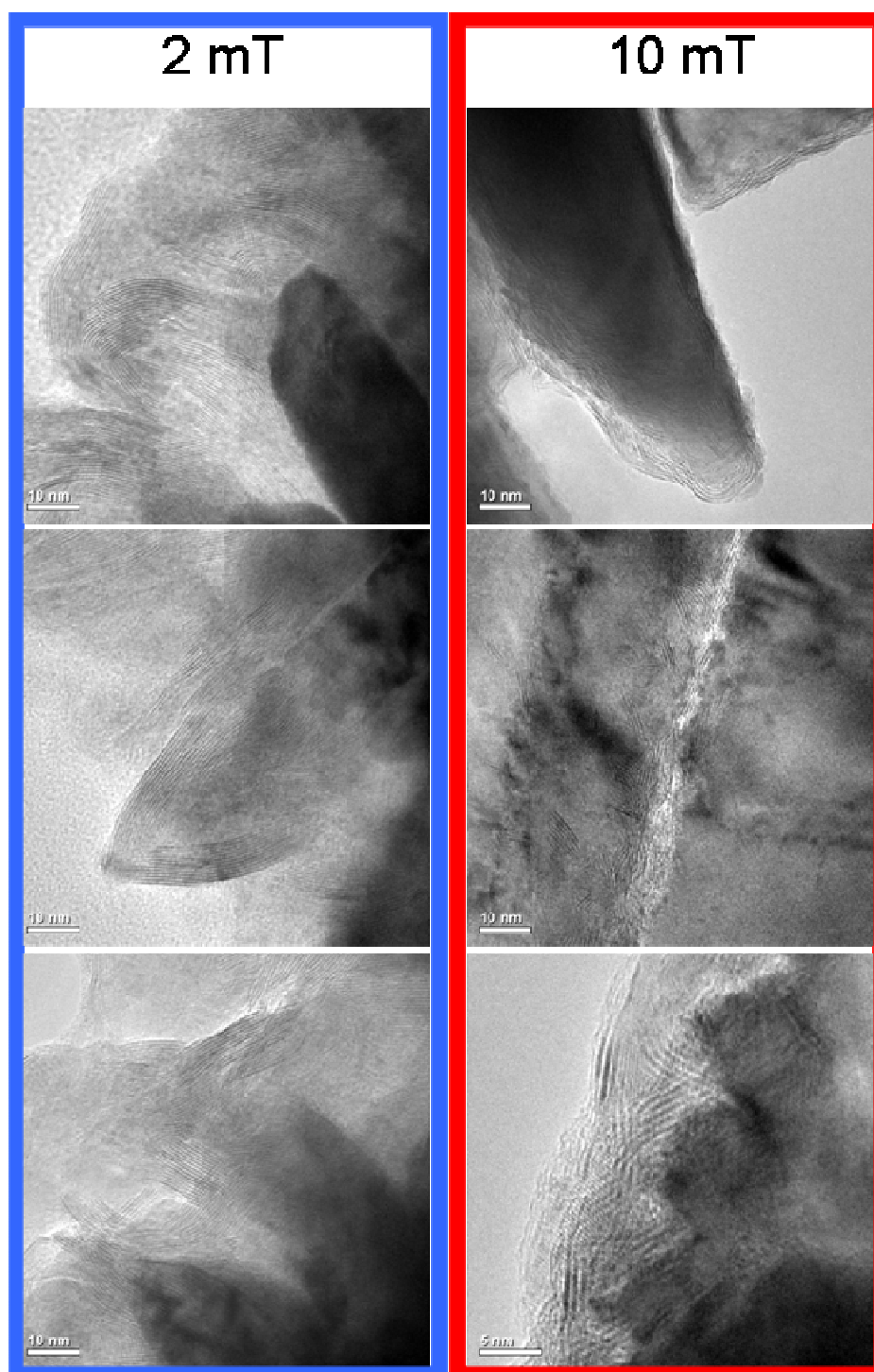


Figure 54 : images MET d'échantillons de Mo (déposés à des pressions d'Ar de 2 et 10 mTorr) après sélénisation.

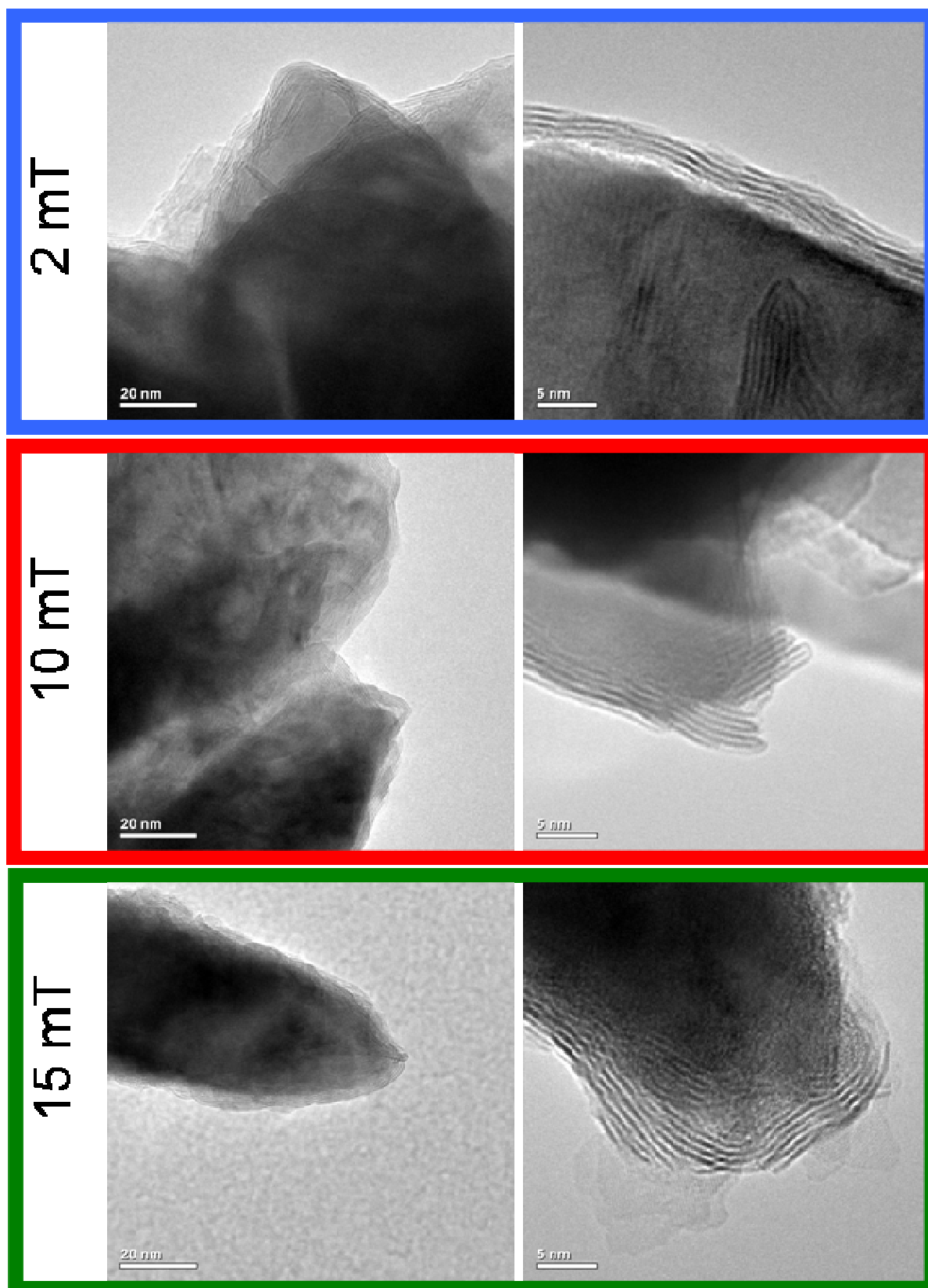


Figure 55: images MET d'échantillons de Mo (déposés à des pressions d'Ar de 2, 10 et 15 mTorr) après sélénisation.

L'ensemble de la couche de Mo étant recouverte par les feuillets de MoSe₂, les espaces de Van der Waals entre les feuillets perpendiculaires à la surface peuvent être considérés comme les chemins de diffusion des ions depuis le verre sodocalcique vers la couche de CIGSe pendant la croissance de celle-ci. Ceci n'est vrai que dans le cas d'espaces interfeuillets « débouchant ». Or, des structures fermées, limitant probablement la diffusion des ions, ont été observées pour certains échantillons (Figure 56) et devraient être également prises en compte en complément de l'orientation des feuillets de MoSe₂ si elles étaient les plus représentées. Dans l'ensemble des échantillons observés pendant cette thèse, la présence de ces structures a été très rare et leur impact peut donc être négligé.

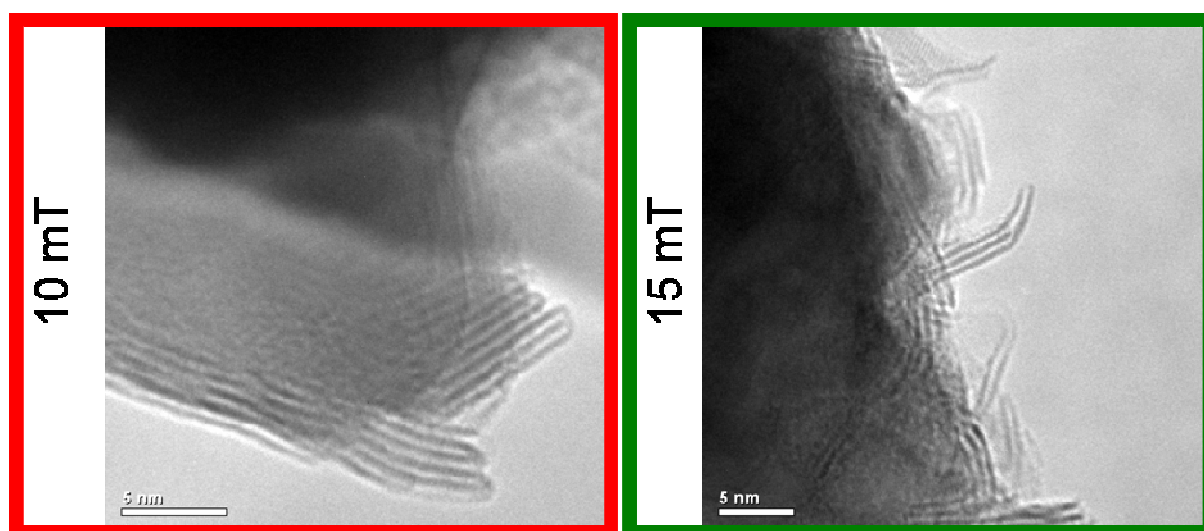


Figure 56: images MET d'échantillons de Mo (déposés à des pressions d'Ar de 10 et 15 mTorr) après sélénisation montrant la présence de structures fermées.

3.2. Influence du mode de croissance de la couche de CIGSe

Nous allons maintenant déterminer si le taux de cuivre présent au début du dépôt de la couche de CIGSe a une influence sur la croissance de la couche de MoSe₂. Pour cela deux dépôts de CIGSe ont été réalisés sur des substrats identiques (couche de Mo déposée sous une pression d'argon de 8 mTorr) donc ayant le même potentiel de diffusion du sodium, sans présélénisation. Les deux modes de croissance utilisés comportent une 1^{ère} étape sans Cu (procédé de dépôt « 3-stage ») ou riche en Cu (procédé de dépôt « CuRO » (Cu Rich Off)). Contrairement au paragraphe précédent les échantillons ont été préparés par polissage en section transverse pour les observations par MET (Figure 57). Avec le procédé 3-stage l'épaisseur de MoSe₂ est de l'ordre de 15 à 20 nm avec des feuillets parallèles à l'axe des colonnes près de l'interface Mo/MoSe₂ puis courbés jusqu'à devenir parfois parallèles à

l'interface $\text{MoSe}_2/\text{CIGSe}$. Pour le procédé CuRO l'épaisseur est plus faible (<10 nm) et les feuillets restent parallèles aux contours des colonnes de Mo. Dans les 2 cas, des feuillets sont visibles entre les colonnes de Mo.

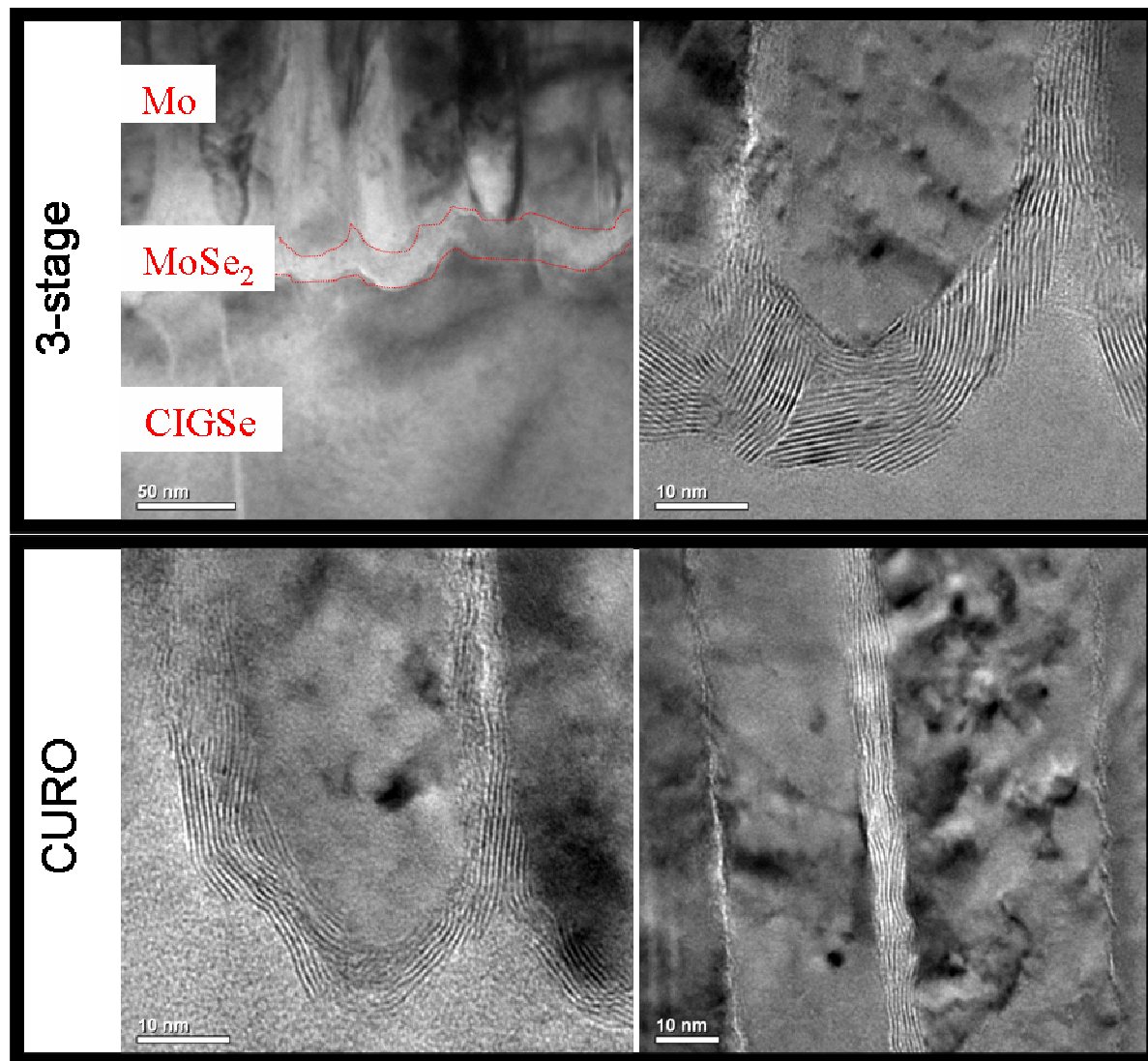


Figure 57 : images MET des interfaces Mo/MoSe₂/CIGSe avec des couches de CIGSe déposées selon les procédés 3-stage et CuRO (sur un même substrat de Mo déposé à une pression d'argon de 8 mTorr)

3.3. Influence de la teneur en sodium

Afin d'étudier l'effet de la teneur en sodium disponible sur la croissance de la couche de MoSe_2 , un dépôt de CIGSe a été réalisé simultanément sur différents substrats ne laissant pas (couche barrière de SiN), peu (couche de Mo dense déposée sous une pression d'argon de 2 mTorr) ou beaucoup (couche de Mo peu dense déposée sous une pression d'argon de 15 mTorr) diffuser le sodium. Pour les analyses MET, les échantillons ont été préparés par la

technique « lift-off » : une lame de verre a été collée sur l'échantillon du côté de la couche de CIGSe, la plus faible tenue mécanique à l'interface MoSe₂/CIGSe permet alors de séparer ces 2 couches lors du décollement. Les échantillons ont ensuite été grattés avec une pointe diamant du côté molybdène. Les images MET (Figure 58) montrent que quelle que soit la disponibilité du sodium, les couches de MoSe₂ sont similaires avec une faible épaisseur de l'ordre de 10 à 15 nm et des feuillets entourant les colonnes de Mo.

Nous avons répété ce type d'observation sur deux couches de Mo déposées à 2 et 15 mTorr en préparant cette fois-ci les échantillons en section transverse sans décollement. Les images MET sont présentées sur la Figure 59. Les deux interfaces Mo/MoSe₂ et MoSe₂/CIGSe sont clairement visibles ; l'épaisseur de la couche est similaire avec des feuillets parallèles mais aussi perpendiculaires à l'interface. Les feuillets sont plus difficilement observables sur l'échantillon « 15 mTorr » probablement à cause de l'épaisseur plus importante de la section transverse.

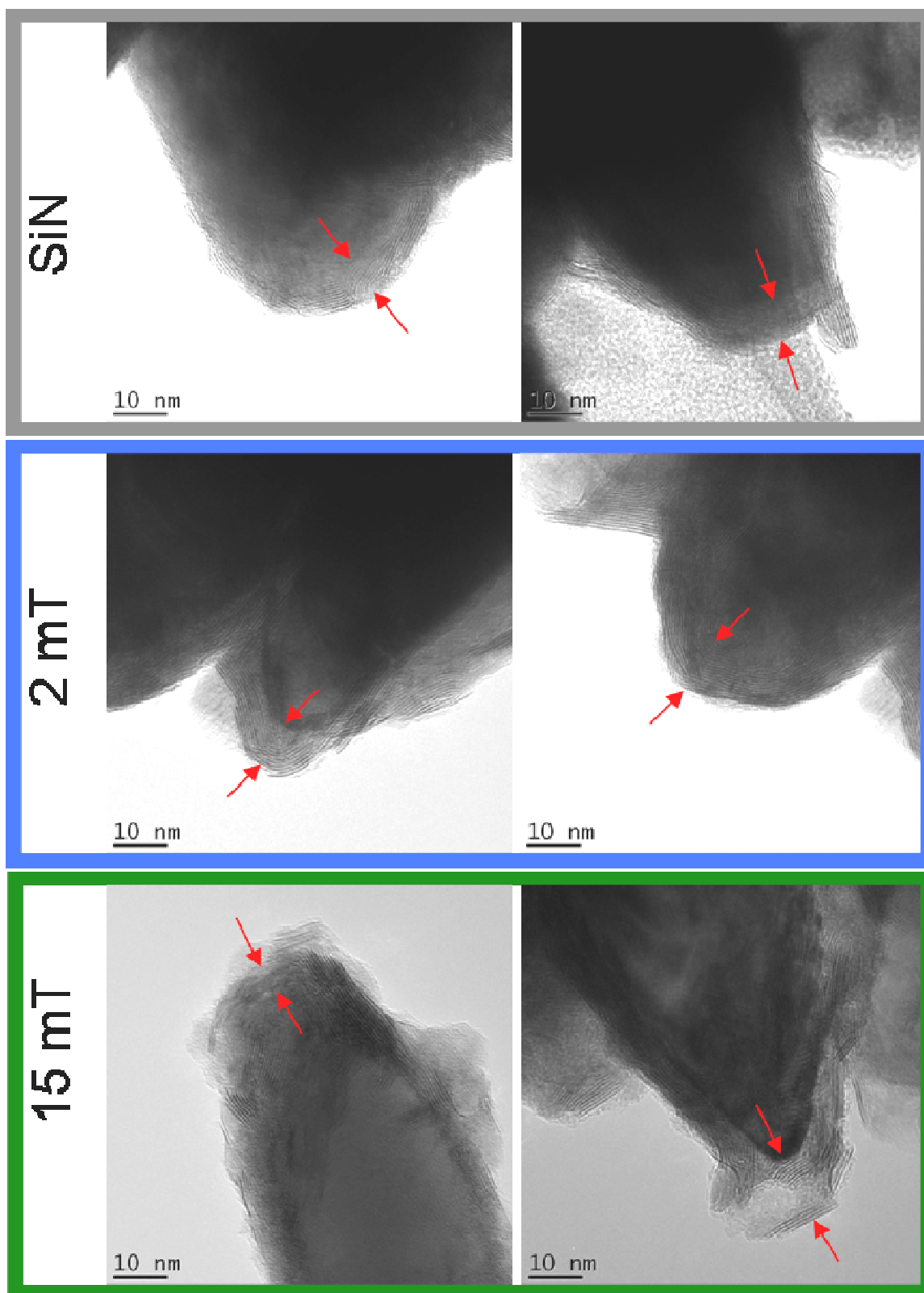


Figure 58 : images MET des extrémités de colonnes de Mo (SiN, 2 et 15 mTorr) obtenues par grattage après un dépôt simultané de CIGSe selon le procédé 3-stage. Les flèches rouges servent de repère à l'observation de la couche de MoSe₂.

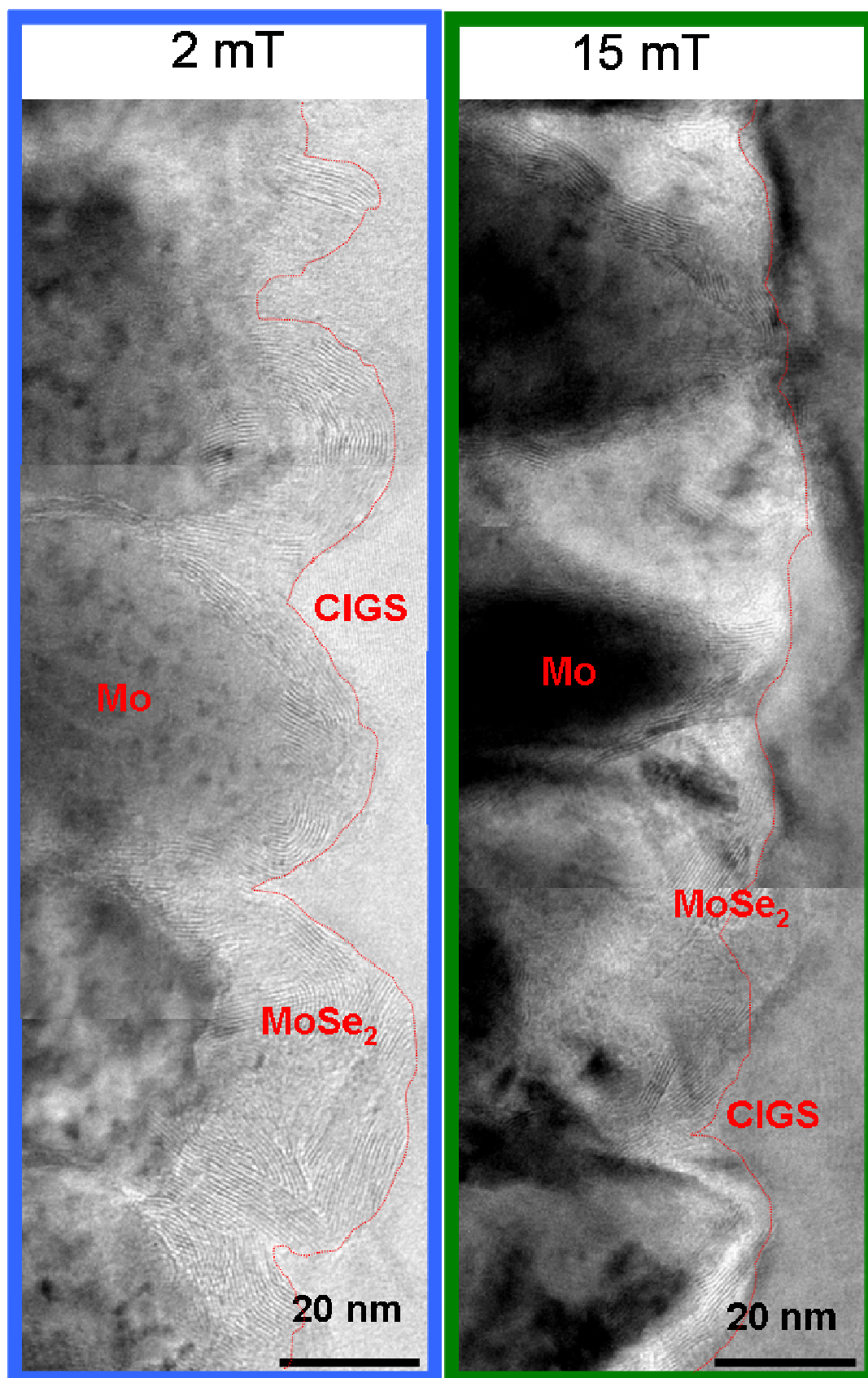


Figure 59 : images MET des interfaces Mo/MoSe₂/CIGSe après un dépôt simultané de CIGSe selon le procédé 3-stage sur des couches de Mo déposées à une pression d'argon de 2 et 15 mTorr. Les pointillés rouges servent de repère à l'observation de l'interface MoSe₂/CIGSe.

3.4. Molybdène « St Gobain Recherche »

Les couches de MoSe₂ présentées jusqu'à maintenant avaient pour la plupart des épaisseurs assez faibles (<30 nm). Les seules couches de MoSe₂ d'épaisseurs supérieures à 50 nm n'ont été obtenues que par dépôt « 3-stage » et « CuPRO » (Cu Poor Rich Off) sur des couches de molybdène fournies par la société St Gobain Recherche (Figure 60). Ceci montre bien que la croissance de la couche de MoSe₂ dépend bel et bien des caractéristiques de la couche de Mo puisque des conditions de dépôt de la couche de CIGSe identiques (par exemple le procédé « 3-stage » pour les Figure 59 et Figure 60) donnent des épaisseurs très variables dans le cas de molybdène très différents.

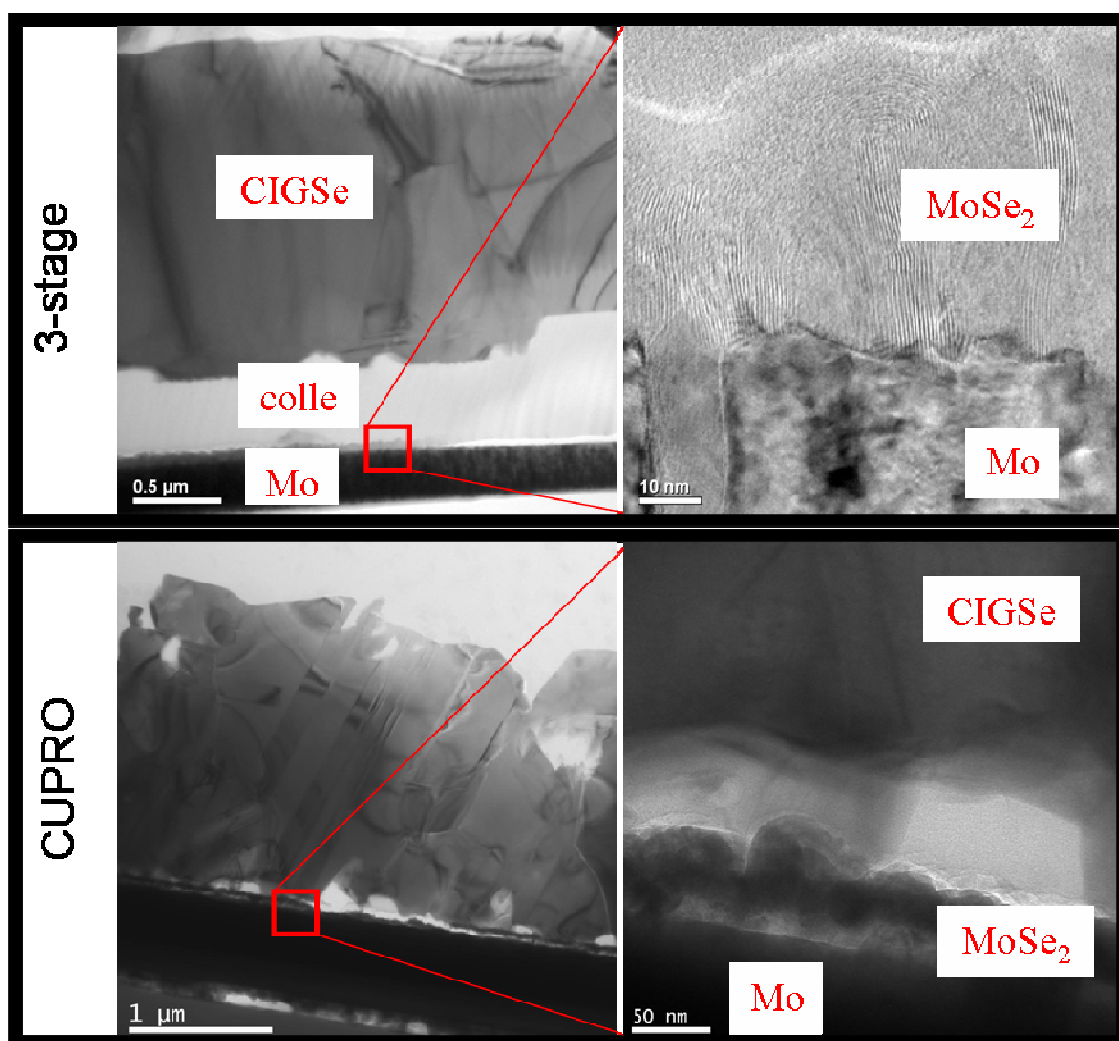


Figure 60 : images MET des interfaces Mo/MoSe₂/CIGSe avec des couches de CIGSe déposées selon les procédés 3-stages et CuPRO (sur un même substrat de Mo fourni par St Gobain Recherche)

4. Caractérisation des interfaces Mo/MoSe₂ et MoSe₂/CIGSe

4.1. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

L'interface MoSe₂/CIGSe est une interface enterrée. Sa caractérisation par une technique d'analyse de surface comme l'est l'XPS est possible sans érosion si on utilise la procédure « lift-off » évoquée ci-dessus. Cette méthode a été utilisée avec succès dans une étude précédente par Bär *et al.* [3]. Nous l'avons appliquée à des échantillons dont les couches de CIGSe ont été déposées simultanément par le procédé « 3-stage » sur des couches de molybdène elles mêmes déposées sous une pression d'argon de 2, 10 et 15 mTorr [18]. Les faces avant des couches de molybdène et les faces arrière des couches de CIGSe de ces 3 échantillons ont été analysés par XPS. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra (source Al K α 150 W, surface analysée 700x300 μm^2).

La procédure de séparation des couches a été contrôlée à partir des spectres larges de la face avant du Mo et de la face arrière du CIGSe. Sur les spectres de la face avant du Mo, hormis les pics relatifs à la couche de MoSe₂, tous les éléments du CIGSe sont détectés mais en faibles concentrations surtout pour l'In et le Cu. Des cristallites de CIGSe sont donc certainement présentes sur la face avant du Mo après séparation. En comparant les intensités des pics Cu 2p_{3/2} du côté Mo avec celles de la face arrière du CIGSe, le taux de couverture du Mo par des particules de CIGSe peut être estimé à environ 3 % pour l'échantillon CIGSe/Mo 2 mTorr et 2 % pour l'échantillon CIGSe/Mo15 mTorr. Ces valeurs sont en bon accord avec celle trouvée par Bär *et al.* [3] qui avaient utilisé la même procédure.

Par ailleurs, la comparaison des intensités des pics XPS du Cu, Ga et In du côté Mo avec celles des mêmes pics de la face arrière du CIGSe montre que les abondances relatives de Cu, Ga et In du côté Mo diffèrent beaucoup de la composition du CIGSe. En effet le Ga reste très présent sur la face avant du molybdène. Les pics Ga 2p_{3/2} côté face arrière du CIGSe et côté face avant du Mo sont présentés sur la Figure 61. Pour chaque échantillon, l'intensité du pic Ga 2p_{3/2} côté face avant du Mo a été normalisée en fixant celle du pic Ga 2p_{3/2} côté face arrière du CIGSe égale à l'unité. L'analyse des résultats montre que la quantité de Ga présente sur la face avant du Mo augmente avec la largeur intercolonnaire de la couche de Mo (c'est-à-dire la pression d'argon utilisée lors de son dépôt) et qu'il est présent sous forme oxydée (l'énergie de liaison est plus élevée que celle du Ga côté face arrière du CIGSe). Cette oxydation peut cependant avoir lieu lors de l'exposition à l'atmosphère ambiante entre l'étape de séparation des couches et la mise sous vide dans le bâti XPS. Il est important de rappeler

ici que l'analyse XPS est une technique de surface qui ne sonde que les 5 premiers nanomètres de l'épaisseur de l'échantillon.

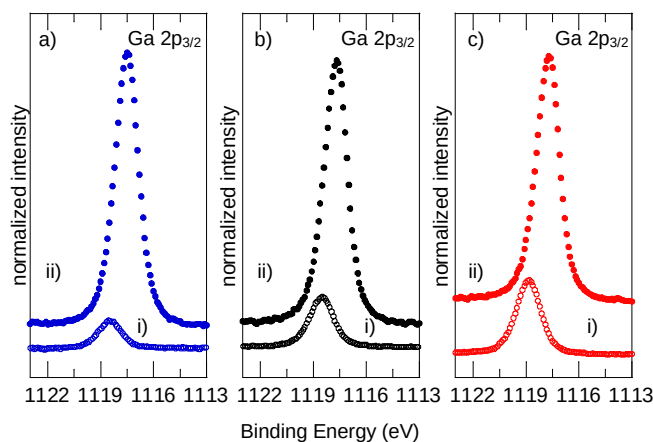


Figure 61 : pics Ga 2p_{3/2} (i) côté face avant du Mo et (ii) côté face arrière du CIGSe pour des échantillons dont les couches de Mo ont été déposées sous une pression d'argon de 2 (a), 10 (b) et 15 mTorr (c).

La présence du gallium côté face avant du Mo avait également été observée par Bär et al. qui avaient proposé deux scénarii : un scénario « diffusion » avec interdiffusion du Ga du côté Mo et du Mo du côté CIGSe et un scénario « résidu » basé sur la présence de cristallites de sélénure de Ga côté Mo, avec la possibilité d'avoir une combinaison de ces deux scénarii (Figure 62). Il est à noter que dans cette étude antérieure, le clivage s'était effectué sous vide et qu'aucun déplacement des pics Ga 2p_{3/2} n'avait été rapporté.

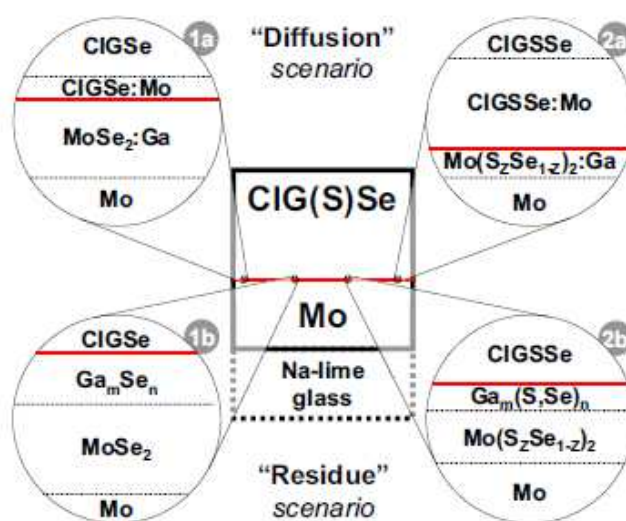


Figure 62 : schéma des 2 scénarii « diffusion » et « résidu » proposés par Bär et al (extrait de [3])

Des mesures semblables réalisées par Erfurth *et al.* [8] ont mis en évidence la diffusion de Ga mais aussi celle de l'In dans le contact arrière mais avec des concentrations atomiques très faibles (<1%). Une partie de l'indium détecté sur nos spectres larges pourrait donc provenir, non pas de grains de CIGSe restant sur la face avant du Mo, mais de la diffusion d'In dans la couche de MoSe₂.

Cependant sans conditions plus précises sur le mode opératoire (température, réacteur, pression d'Ar, qualité des dépôts de Mo etc...) utilisé dans ces publications, il est difficile de comparer les résultats.

Enfin, la comparaison des intensités des pics Na 1s sur la face avant du Mo a montré que la teneur en sodium est plus élevée pour l'échantillon CIGSe/Mo15 mTorr [18]. Ceci confirme la plus forte diffusion de cet alcalin dans la couche de Mo lorsque la largeur intercolonnaire est plus grande.

4.2. Caractérisation par MET

Afin de localiser la présence de Ga sur la face avant du Mo, des analyses EDX en haut des colonnes de Mo (sur les feuillets de MoSe₂ mais aussi sur la colonne de Mo elle-même) ont été réalisées sur le même échantillon « Mo 15 mTorr » que celui analysé par XPS dans le paragraphe précédent. Ceci n'a pas été concluant puisqu'une seule analyse a mis en évidence la présence de Ga sans équivoque (Figure 63). Cette différence de résultats entre XPS et MET-EDX peut provenir de l'inhomogénéité spatiale de la répartition du Ga, mais aussi de la limite de détection de l'EDX plus élevée que l'XPS.

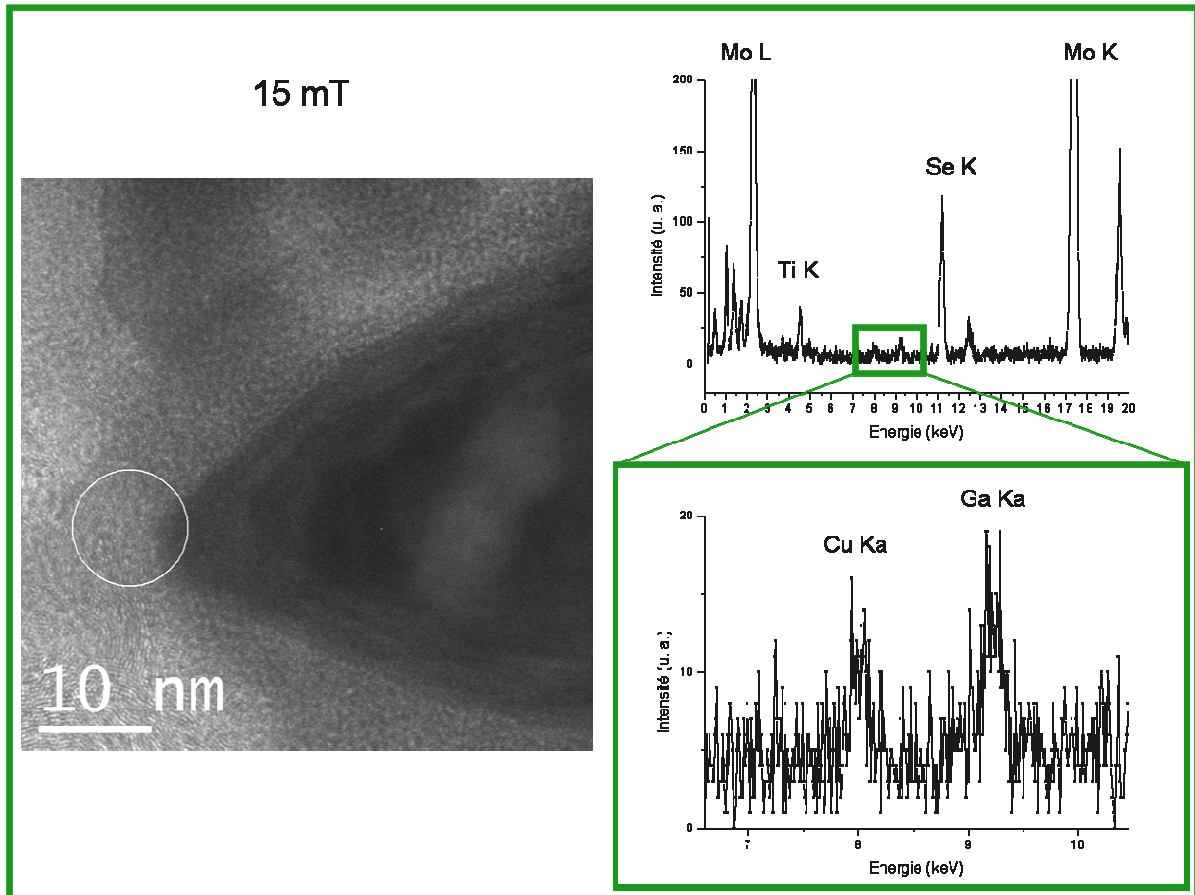


Figure 63 : analyse EDX en haut d'une colonne de Mo 15 mTorr

En plus de la présence ou non de Ga à l'interface entre Mo et CIGSe, il est également important de vérifier la qualité de l'empilement cristallin des différents matériaux, les défauts d'empilement pouvant donner lieu à des centres de recombinaison des porteurs de charges. Quelques images MET haute résolution ont été obtenues sur les interfaces Mo/MoSe₂ et MoSe₂/CIGSe.

La Figure 64 a été réalisée sur un échantillon obtenu par dépôt 3-stage sur une couche de Mo fournie par St Gobain Recherche. Dans cet échantillon la couche de MoSe₂ a une épaisseur d'une cinquantaine de nanomètres avec des feuillets perpendiculaires à la surface près de l'interface, puis courbés loin de celle-ci (Figure 64 a). Les profils réalisés sur le Mo, le MoSe₂ et leur interface (Figure 64 c) vérifient la relation suivante :

$$d_{002}(\text{MoSe}_2) \approx 3 \times d_{110}(\text{Mo})$$

Ceci démontre que des relations d'orientation peuvent exister entre ces deux phases avec 3 plans (110) de Mo par feuillet de MoSe₂.

La transformée de Fourier d'une zone située entre deux régions avec des feuillets perpendiculaires au plan de l'image est présentée sur la Figure 64 d. Les différentes taches peuvent être indexées selon l'axe de zone [301] de MoSe₂. Une rotation de 53 ° autour de la direction [210] permet de passer de l'axe de zone [100] pour laquelle les feuillets sont perpendiculaires au plan de l'image à l'axe de zone [301]. Des motifs hexagonaux, plus facilement observables sur l'image filtrée (Figure 64 e), sont également présents dans les zones où les feuillets perpendiculaires au plan de l'image sont absents et peuvent correspondre à l'empilement désordonné de feuillets. L'ensemble de ces orientations peuvent être associées en considérant une structure géométrique de type tubulaire. Les plans courbés formant un dôme loin de l'interface pourraient être le sommet de ce tube. De tels nanotubes de MoSe₂ multiparois ont déjà été identifiés [14].

La Figure 65 a été réalisée sur une couche de CIGSe obtenue par procédé « 3-stage » sur une couche de Mo déposée au laboratoire sous une pression d'argon de 8 mTorr. Sur la Figure 65 c, on observe des feuillets de MoSe₂ perpendiculaires à l'interface avec CIGSe. Les images HRTEM brute (d) et traitée (filtrage) (e) permettent de proposer la relation suivante :

$$d_{002}(\text{MoSe}_2) \approx 2 \times d_{\bar{1}1\bar{2}}(\text{CIGSe}) \text{ avec une désorientation de l'ordre de } 5^\circ.$$

On peut aussi noter une modification des positions atomiques à l'interface, probablement pour accommoder les désaccords entre les deux structures cristallines. Dans cette configuration le désaccord entre les plans (002) du MoSe₂ et $\bar{1}1\bar{2}$ du CIGSe vaut 1,5 %.

Cela démontre là encore que des relations d'orientation peuvent exister entre ces deux phases avec 2 plans $\bar{1}1\bar{2}$ de CIGSe par feuillet de MoSe₂.

Les représentations structurales ont été obtenues avec le module QSTEM Model Builder développé par Christoph Koch [10].

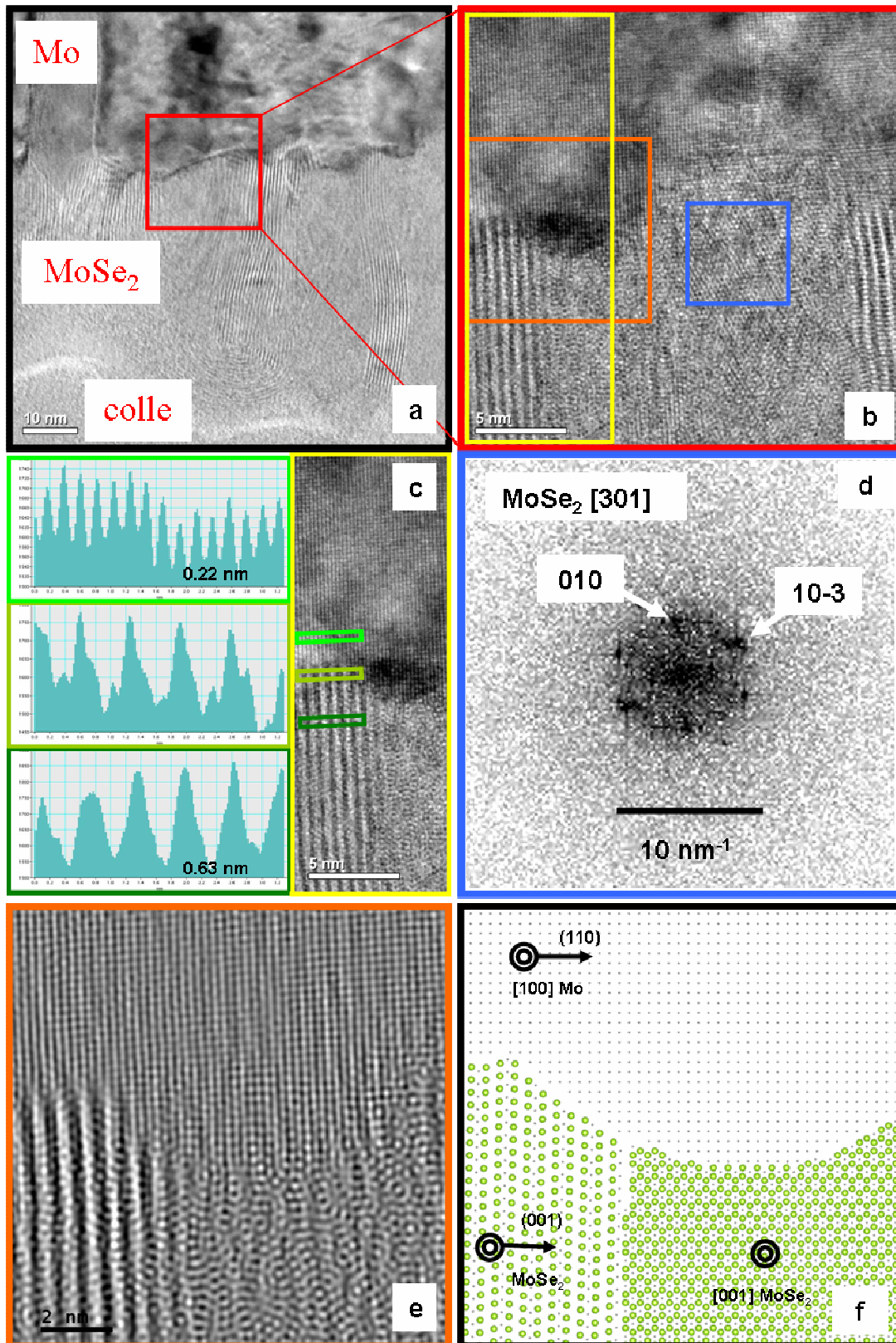


Figure 64 : (a, b) images MET de l'interface Mo/MoSe₂ sur une couche de CIGSe déposée selon le procédé 3-stage (sur un substrat de Mo fourni par St Gobain), (c) profils près de l'interface, (d) FFT d'une zone de l'image (b), (e) image filtrée d'une zone de l'image (b), (f) représentation structurale de l'image (e)

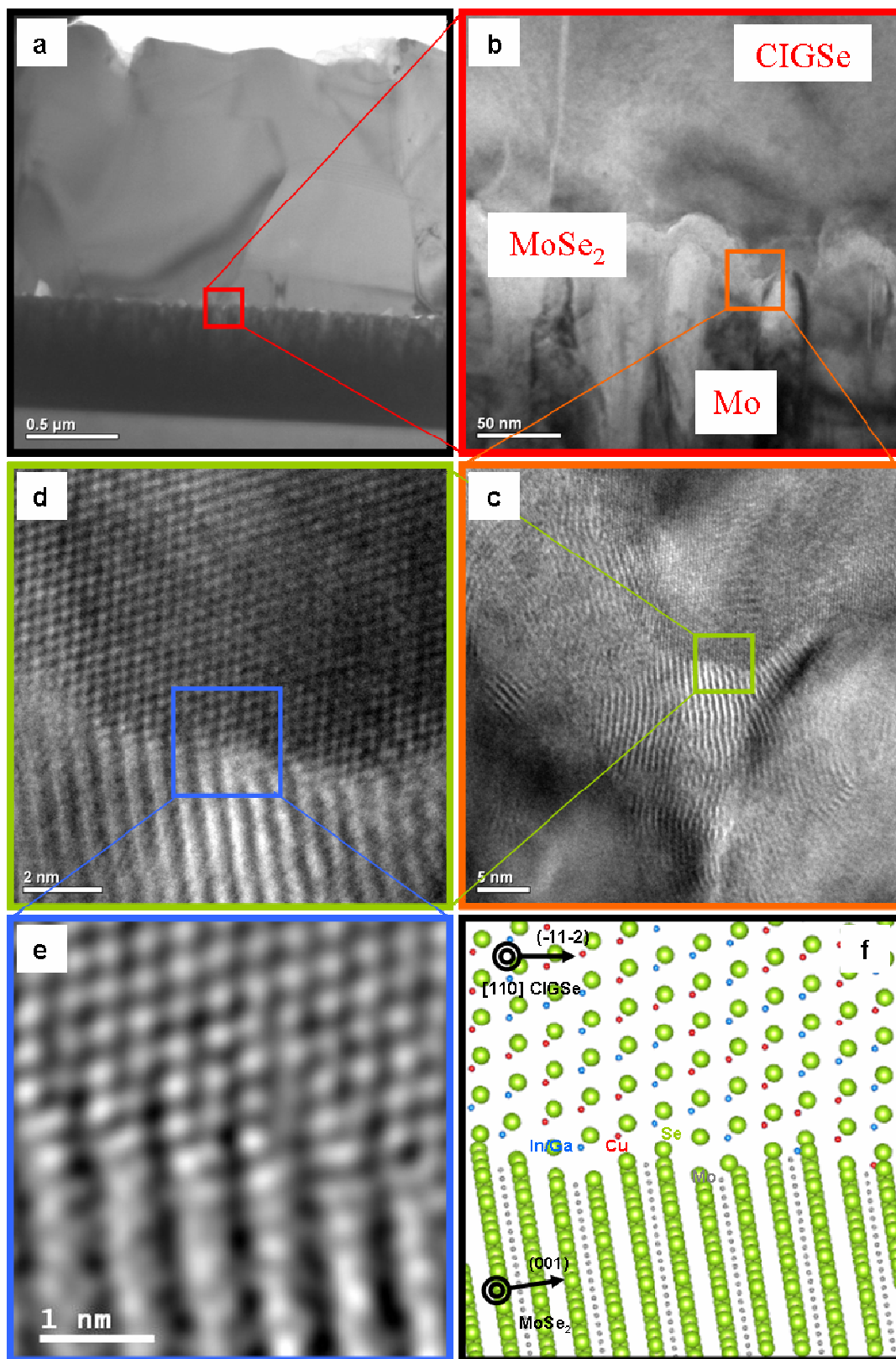


Figure 65 : (a, b, c) images MET d'une couche de CIGSe déposée selon le procédé 3-stage (sur un substrat de Mo déposé à une pression d'argon de 8 mTorr), (d, e) image HRTEM de l'interface MoSe₂/CIGSe, (f) représentation structurale de l'image (e)

5. Conclusion partielle

Si l'on considère que la quantité de sodium « disponible » augmente avec la pression d'argon utilisée pendant le dépôt de la couche de Mo, les observations MET montrent que l'épaisseur de la couche de MoSe₂ n'augmente pas avec cette pression. Ces résultats ne sont pas forcément en contradiction avec la courbe de la Figure 53 puisque nous ne pouvons pas déterminer expérimentalement les rapports Na/Se dans nos conditions de dépôts à 2 et 15 mTorr et donc nous positionner par rapport à un éventuel optimum.

La sélénisation des couches de Mo seul (sans dépôt de CIGSe) ne semble pas reproductible puisque des conditions de dépôt dont les principaux paramètres sont identiques nous ont conduits à des résultats différents. Il faut cependant nuancer le terme identiques, notamment en ce qui concerne la teneur en molécules d'eau dans le bâti lors du dépôt.

L'effet du rapport atomique Cu/(In+Ga) en début de croissance de la couche CIGSe sur l'épaisseur est relativement faible dans notre cas, même si on note tout de même que des conditions sans Cu en début de dépôt favorise la croissance de la couche de MoSe₂ par rapport à des conditions Cu riche. Cependant il semble avoir un effet plus marqué sur l'orientation de la couche avec des feuillets plutôt perpendiculaires aux interfaces en conditions sans Cu en début de dépôt et des feuillets entourant les colonnes de Mo dans l'autre cas.

La présence de Ga dans la couche de MoSe₂ a été mise en évidence. Des relations de croissance cristalline ont été obtenues entre la couche de Mo et celle de MoSe₂ et aussi entre la couche de MoSe₂ et celle de CIGSe. Dans le cas de couches de MoSe₂ épaisses avec des feuillets perpendiculaires à l'interface, la structuration sous forme de tubes multifeuillets fermés est probable.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude de l'influence que peut également avoir la pression d'argon utilisée lors du dépôt de molybdène sur la croissance de la couche de CIGSe.

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/molybdenum>.
- [2] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, and M. Döbeli. Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481(0):433 – 438, 2005. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24-28, 2004.
- [3] M. Bär, L. Weinhardt, C. Heske, S. Nishiwaki, and W. N. Shafarman. Chemical structures of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo and Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo interfaces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 78:075404/1–075404/8, 2008.
- [4] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, and H.W. Schock. Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 361-362(0):161 – 166, 2000.
- [5] R Caballero, M Nichterwitz, A Steigert, A Eicke, I Lauermann, HW Schock, and CA Kaufmann. Impact of Na on MoSe₂ formation at the CIGSe/Mo interface in thin-film solar cells on polyimide foil at low process temperatures. *Acta Materialia*, 63:54–62, 2014.
- [6] A. Duchatelet, G. Savidand, R.N. Vannier, and D. Lincot. Optimization of MoSe₂ formation for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells by using thin superficial molybdenum oxide barrier layers. *Thin Solid Films*, 545(0):94 – 99, 2013.
- [7] S. H. El-Mahalawy and B. L. Evans. The thermal expansion of 2H-MoS₂, 2H-MoSe₂ and 2H-WSe₂ between 20 and 800 °C. *Journal of Applied Crystallography*, 9(5):403–406, Oct 1976.
- [8] F. Erfurth, Z. Jehl, M. Bouttemy, N. Dahan, P. Tran-Van, I. Gerard, A. Etcheberry, J.-J. Greffet, M. Powalla, G. Voorwinden, D. Lincot, J.F. Guillemoles, and N. Naghavi. Mo/Cu(In,Ga)Se₂ back interface chemical and optical properties for ultrathin CIGSe solar cells. *Applied Surface Science*, 258(7):3058 – 3061, 2012.
- [9] S.Y. Hu, C.H. Liang, K.K. Tiong, Y.C. Lee, and Y.S. Huang. Preparation and characterization of large niobium-doped MoSe₂ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 285(3):408 – 414, 2005.
- [10] Christoph Tobias Koch. *Determination of core structure periodicity and point defect density along dislocations*. PhD thesis 2002.
- [11] R. Krishnan, EA Payzant, R. Kacnyzki, U. Schoop, J. Britt, R. Noufi, and TJ Anderson. Reaction kinetics and pathways of MoSe₂. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, pages 001006–001008. IEEE.

- [12] Christos D. Malliakas. *Charge density waves and structural modulations in polytelluride compounds*. PhD thesis, Michigan State University, 2008.
- [13] J. Morales, J. Santos, and J.L. Tirado. Electrochemical studies of lithium and sodium intercalation in MoSe₂. *Solid State Ionics*, 83(1-2):57 – 64, 1996.
- [14] Manashi Nath and CNR Rao. MoSe₂ and WSe₂ nanotubes and related structures. *Chemical Communications*, (21):2236–2237, 2001.
- [15] J. Palm, V. Probst, A. Brummer, W. Stetter, R. Tölle, T.P. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, B. Freienstein, and F. Karg. CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors. *Thin Solid Films*, 431-432(0):514 – 522, 2003. Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring Meeting.
- [16] Hyeonwook Park, Sung Cheol Kim, Sang-Hwan Lee, Jaseok Koo, Sung Ho Lee, Chan-Wook Jeon, Seokhyun Yoon, and Woo Kyoung Kim. Effect of precursor structure on Cu(In,Ga)Se₂ formation by reactive annealing. *Thin Solid Films*, 519(21):7245 – 7249, 2011. Proceedings of the EMRS 2010 Spring Meeting Symposium M: Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials.
- [17] P.J. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, and J.H. Werner. Formation of transparent and ohmic ZnO:Al/MoSe₂ contacts for bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and tandem structures. *Thin Solid Films*, 480-481(0):67 – 70, 2005. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24-28, 2004.
- [18] L. Arzel E. Gautron S. Harel, M. Tomassini and N. Barreau. Impact of Mo density on Mo/CIGSe interfaces : an XPS study. *40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2014 (to be published).
- [19] J. Sandino, E. Romero, J.S. Oyola, G. Gordillo, and H. Lichte. Study of the Mo/CuInS₂/ZnS system by TEM. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8):2006 – 2009, 2011.
- [20] W. Sienicki. Semiconductor properties of molybdenum diselenide intercalated with atoms of the IIIa group elements. *Materials chemistry and physics*, 68(1-3):119–123, 2001.
- [21] Hamed Simchi, Brian E McCandless, T Meng, and William N Shafarman. Structure and interface chemistry of MoO₃ back contacts in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 115(3):033514, 2014.

- [22] SK Srivastava and BN Avasthi. Synthesis and characterization of indium intercalation compounds of molybdenum diselenide, In_xMoSe_2 ($0 < x < 1$). *Journal of Materials Science*, 24(6):1919–1924, 1989.
- [23] M. Tomassini. *Synthèse de couches minces de molybdène et application au sein des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ co-évaporé*. PhD thesis, 2013.
- [24] T Wada, N Kohara, S Nishiwaki, and T Negami. Characterization of the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}$ interface in CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2):118 – 122, 2001. Proceedings of Symposium N on Thin Film Photovoltaic materials of the E-MRS Spring Conference.
- [25] R. Würz, D. Fuertes Marron, A. Meeder, A. Rumberg, S.M. Babu, Th. Schedel-Niedrig, U. Bloeck, P. Schubert-Bischoff, and M.Ch. Lux-Steiner. Formation of an interfacial MoSe_2 layer in CVD grown CuGaSe_2 based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 431-432(0):398 – 402, 2003. Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring Meeting.
- [26] Ju-Heon Yoon, Kwan-Hee Yoon, Jong-Keun Kim, Won-Mok Kim, Jong-Keuk Park, Taek Sung Lee, Young-Joon Baik, Tae-Yeon Seong, and Jeung hyun Jeong. Effect of the Mo back contact microstructure on the preferred orientation of CIGS thin films. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, pages 002443 –002447, June 2010.
- [27] Xiaolong Zhu, Zhen Zhou, Yaoming Wang, Lei Zhang, Aimin Li, and Fuqiang Huang. Determining factor of MoSe_2 formation in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101(0):57 – 61, 2012.

Chapitre 5

Caractérisation de l'interface Mo/CIGSe

Afin d'étudier l'impact de la couche de molybdène sur les performances photovoltaïques des cellules, deux couches minces de CIGSe ont été déposées simultanément par le procédé « 3-stage » sur les substrats de molybdène poreux caractérisés dans le chapitre 2, dans lesquels la largeur entre les colonnes de molybdène métallique est très faible : Mo_{IMN}^{BP} , ou grande : Mo_{IMN}^{HP} . Ces échantillons seront par la suite nommés CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} . Les mesures courant tension $J(V)$ sous éclairement standard à 25 °C [35] ont montré que la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF) sont plus faibles pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} dont le molybdène a été déposé à plus haute pression d'argon que pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} (Tableau 7).

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Rendement (%)
CIGSe / Mo_{IMN}^{BP}	696	31.8	72.2	16.0
CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}	642	31.6	69.0	14.0

Tableau 7 : principales caractéristiques photovoltaïques des cellules CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et

CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}

Les mesures $J(V)$ réalisées sur ces deux échantillons sous éclairement standard en fonction de la température ont également montré qu'un phénomène bloquant les porteurs photogénérés, appelé « roll-over » apparaît dans l'échantillon susceptible de laisser le plus diffuser le sodium pendant la croissance de la couche d'absorbeur : CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} (Figure 66).

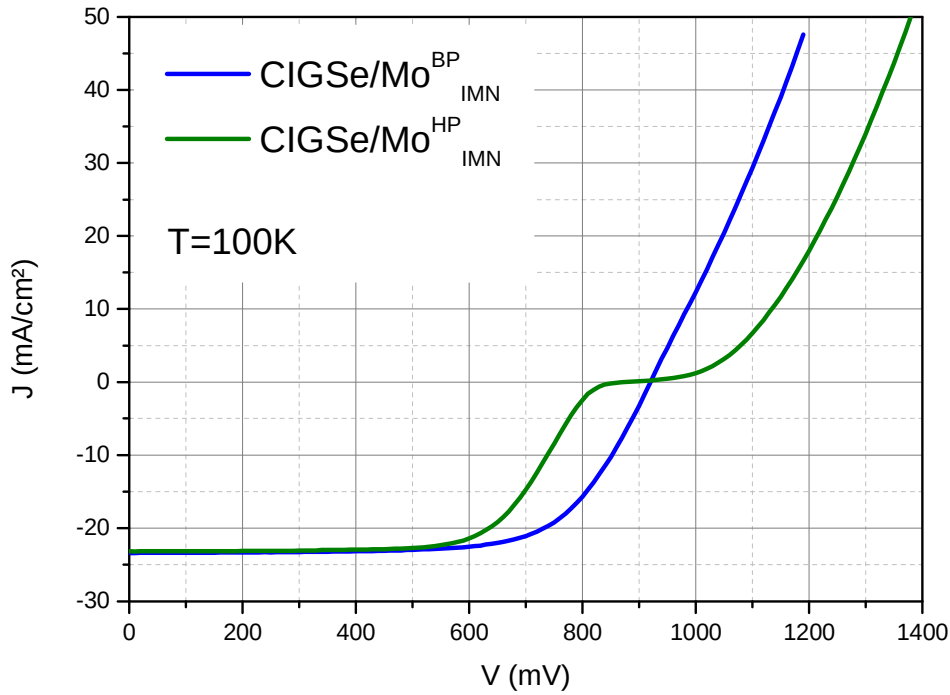


Figure 66 : courbes $J(V)$ à $T = 100\text{ K}$ des échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}

Ce phénomène a été observé par Caballero *et al.* [4] mais dans leur cas, contrairement à nos résultats, l'augmentation de la quantité de sodium disponible entraîne sa suppression. Les auteurs ont attribué cette différence de comportement à la modification de la structuration de la couche de MoSe₂ en fonction de la quantité de sodium disponible. Cependant leur étude a été réalisée sur des substrats polymères souples, avec du sodium sous la forme de NaF et à température maximale de dépôt relativement basse ($< 420\text{ °C}$), donc loin des conditions de dépôt de nos échantillons (substrat en verre sodocalcique, température de dépôt maximale 580 °C).

Les images MET réalisées sur les couches de MoSe₂ des deux échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} montrent qu'elles ont une structuration similaire en terme d'orientation des feuillettes et d'épaisseur (Figure 67). De plus la dépendance en température de la V_{oc} de ces cellules a permis de mettre en évidence que le mécanisme de recombinaison dominant a probablement lieu dans la zone de charge d'espace [35].

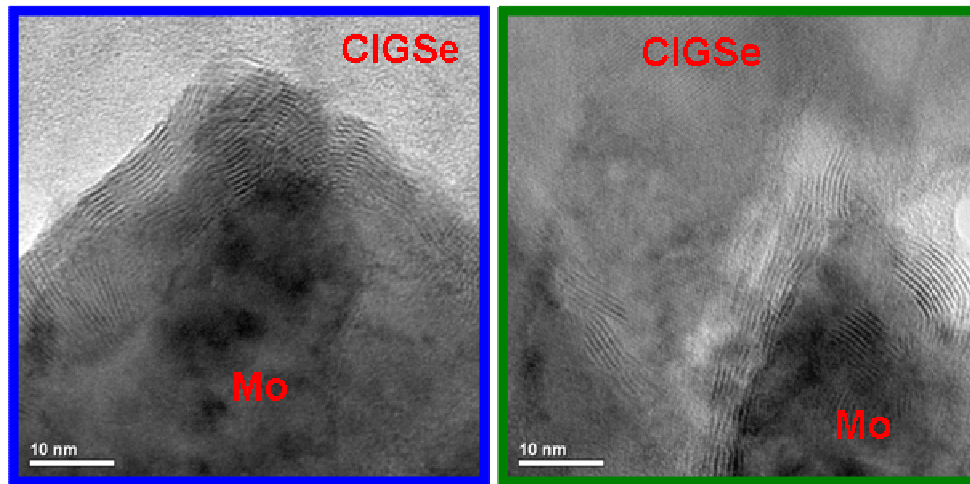


Figure 67 : images MET en section transverse des interfaces Mo/MoSe₂/CIGSe des échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} (en bleu) et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} (en vert)

Nous allons donc tenter de mettre en évidence dans ce chapitre les différences d'un point de vue matériau entre ces deux échantillons au sein de la couche de CIGSe qui peuvent être à l'origine de cette baisse de rendement photovoltaïque. Dans une première partie, nous allons vérifier s'il existe une couche superficielle de structure cristalline différente du reste de la couche dans l'échantillon présentant les moins bonnes caractéristiques électriques. Dans une seconde partie, le gradient $[Ga]/([Ga]+[In])$ va être caractérisé, afin d'en extraire les variations de largeur de bande interdite, dans les deux échantillons. Enfin, un lien possible entre les écarts des gradients et les rendements sera abordé.

1. Présence ou absence d'une couche superficielle dans l'absorbeur CIGSe

1.1. Etat de l'art sur l'identification d'une couche superficielle

Les surfaces des couches de CIGSe synthétisées par le procédé « 3-stage » sont déficitaires en cuivre. Ce déficit peut être à l'origine de jonctions p-n et de caractéristiques structurales particulières.

Schmid *et al.* [36] ont été les premiers à faire l'hypothèse de l'existence d'une jonction enterrée dans un absorbeur entre une couche de CuInSe₂ de type p et un composé lacunaire ordonné (OVC Ordered Vacancy Compound) de type n. Ils sont même allés jusqu'à affirmer que la couche tampon de CdS était nécessaire techniquement pour protéger la couche d'OVC lors du dépôt de l'oxyde conducteur transparent mais pas électriquement. Cette jonction a été

localisée par microscopie à sonde de Kelvin à 30-80 nm de l'interface CIGSe/CdS par Jiang *et al.* [24].

Les études DRX menées par Souilah *et al.* [39] sur des composés déficitaires en cuivre synthétisés par chimie du solide (à hautes températures en tubes scellés) ont montré que la structure chalcopryrite de groupe d'espace $I\bar{4}2d$ était modifiée en structure de type stannite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ lorsque la valeur du rapport cationique $y = \frac{[Cu]}{[In] + [Ga]}$ est inférieure à 0,7. La structure reste identique pour les composés avec y variant de 0,7 à 0,2 avec une variation des paramètres de maille continue. L'absence de surstructures dues à l'organisation de lacunes rend inapproprié le terme d'OVC, utilisé dans la communauté CIGSe pour nommer les composés fortement déficitaires en cuivre $Cu(In,Ga)_3Se_5$ et $Cu(In,Ga)_5Se_8$.

Une couche de surface de 150 à 250 nm d'épaisseur, déficiente en cuivre et présentant des dislocations, a été observée par MET par Hasoon *et al.* sur une couche de CIGSe déposée par « 3-stage » [15]. La diffraction électronique n'a pas confirmé la structure stannite de cette couche mais au contraire la structure chalcopryrite a été vérifiée [43] (Figure 68).

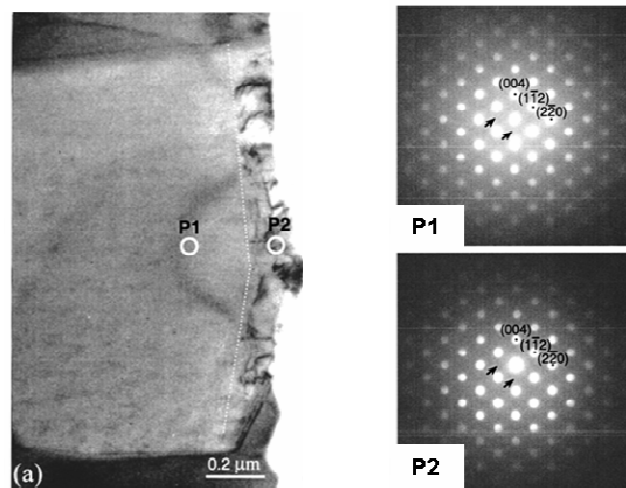


Figure 68 : image MET en section transverse d'une couche de CIGSe et clichés de diffractions électroniques associés selon l'axe de zone [110] (P1 loin de la surface, P2 proche de la surface). Les flèches montrent l'absence de tâches qui auraient été présentes dans le cas d'une structure stannite (extrait de [43]).

Des études par MET plus récentes ([35], [27]) confirment la présence d'une couche proche de la surface présentant de nombreux défauts (Figure 69) et l'absence du changement de

structure par diffraction électronique alors que les compositions élémentaires sont conformes à la structure stannite.

.

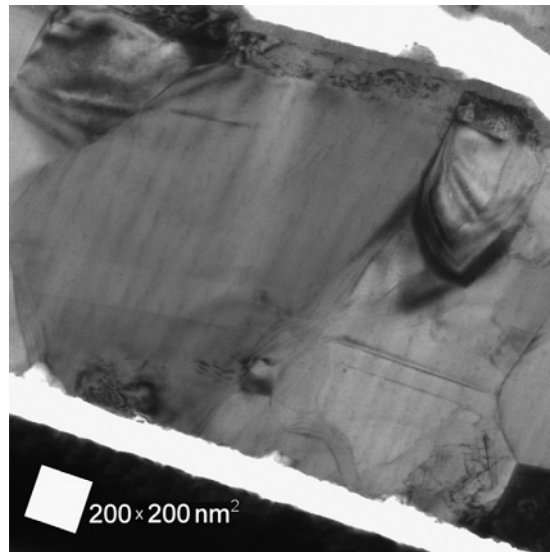


Figure 69 : image MET en section transverse d'une couche de CIGSe présentant une couche de surface avec des défauts (extrait de [35]).

1.2. Caractérisation par diffraction électronique

Nous allons maintenant caractériser la couche superficielle de CIGSe de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} et tenter de faire le lien avec ses moins bonnes valeurs de V_{oc} et de FF .

Les images MET de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} ne mettent pas en évidence de couche de surface présentant de nombreux défauts (Figure 70).

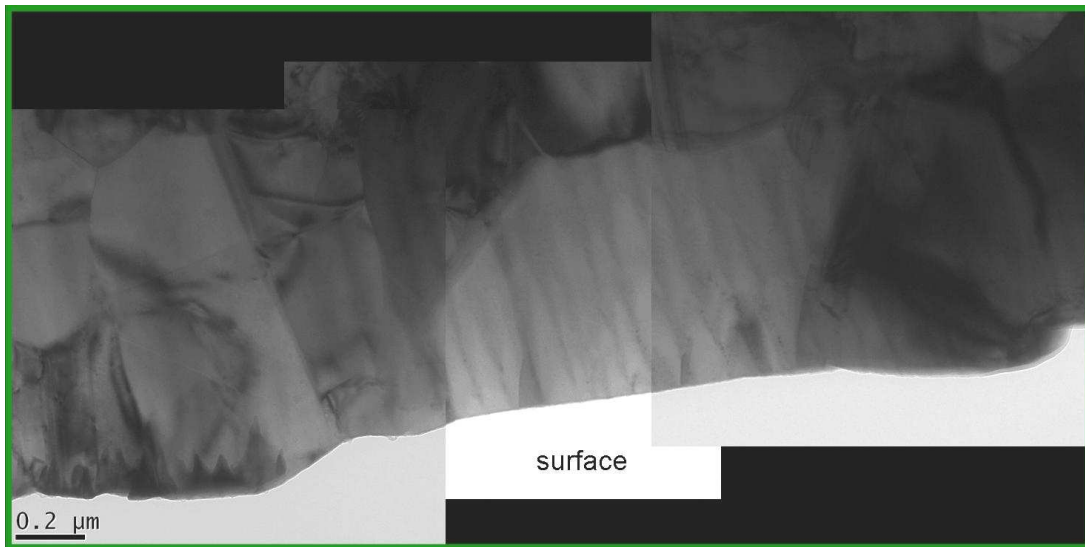


Figure 70 : image MET en section transverse de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} (près de la surface)

Nous allons cependant vérifier par diffraction électronique si la région proche de la surface a une structure chalcopyrite ou stannite. Ceci peut sembler inutile au vu des résultats de la littérature décrits dans le paragraphe précédent. Cependant comme nous allons le voir maintenant de nombreuses précautions doivent être prises en compte pour être sûr d'identifier la bonne structure. Des erreurs peuvent être commises sur l'identification de l'axe de zone et les règles d'extinction peuvent ne pas être suivies dans des conditions dynamiques.

La présence du plan de glissement dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ entraîne des conditions de réflexions différentes du groupe d'espace $I\bar{4}2m$. Quelques clichés de diffraction électronique simulés selon les principaux axes de zone sont présentés sur la Figure 71. Il semble donc aisé à priori de discriminer ces 2 groupes d'espace à partir d'une de ces orientations. Malheureusement ces clichés ont été simulés en conditions cinématiques, non réalistes dès lors que l'épaisseur de l'échantillon augmente. En conditions dynamiques des tâches normalement éteintes vont apparaître à cause de l'effet de la double diffraction et vont empêcher de différencier les 2 groupes d'espace pour les orientations [100], [001] et [111]. Une solution serait d'utiliser la précession électronique pour s'approcher des conditions cinématiques, technique que le laboratoire ne possède pas, ou bien de s'écarter de l'axe de zone pour voir si les tâches présentes uniquement avec le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ disparaissent. Cette dernière méthode est illustrée sur la Figure 72 pour un grain de CIGSe de structure chalcopyrite.

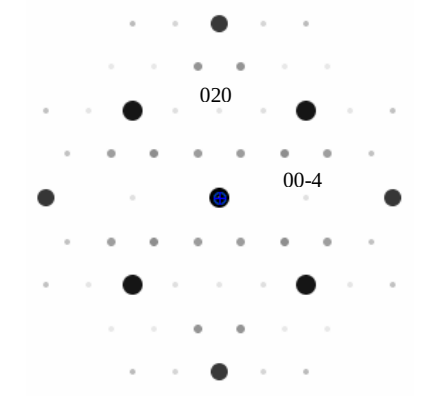
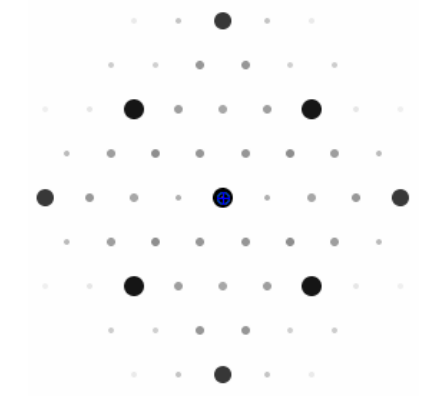
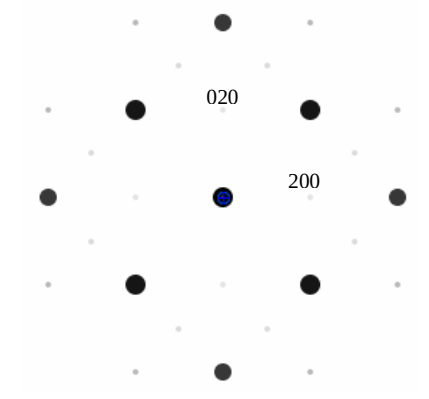
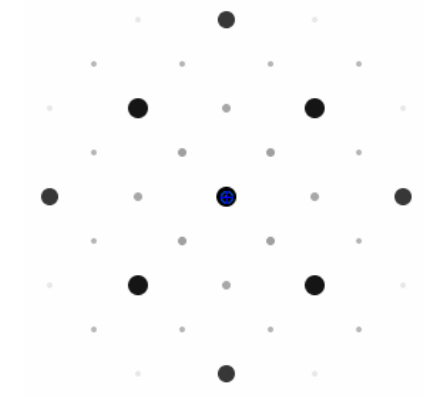
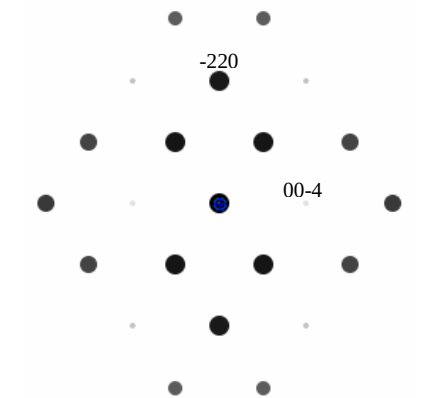
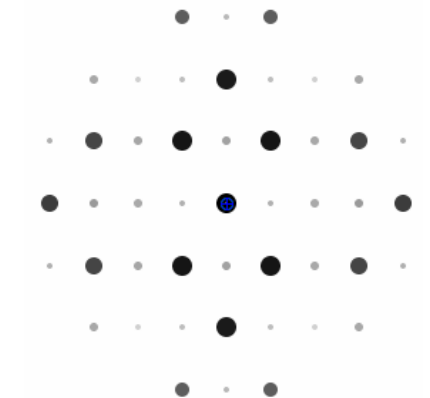
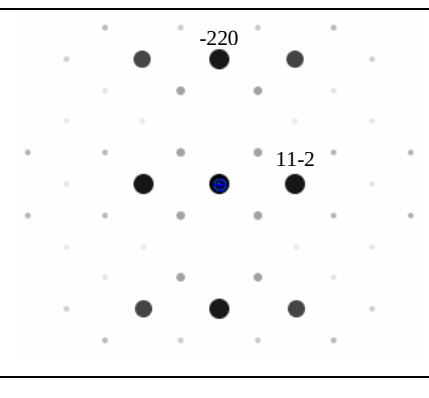
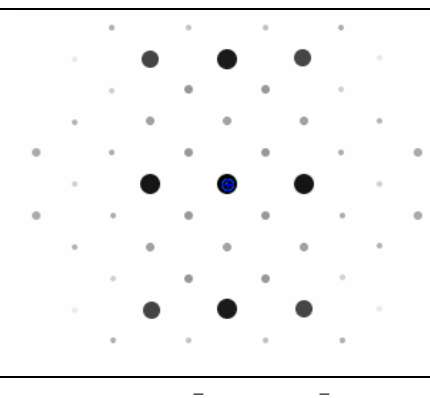
Axes de zone	I-42d	I-42m
[100]		
[001]		
[110]		
[111]		

Figure 71 : clichés de diffraction électronique pour les structures $I\bar{4}2d$ et $I\bar{4}2m$
(simulation avec le programme JEMS, fiches ICSD 247511 et 163564)

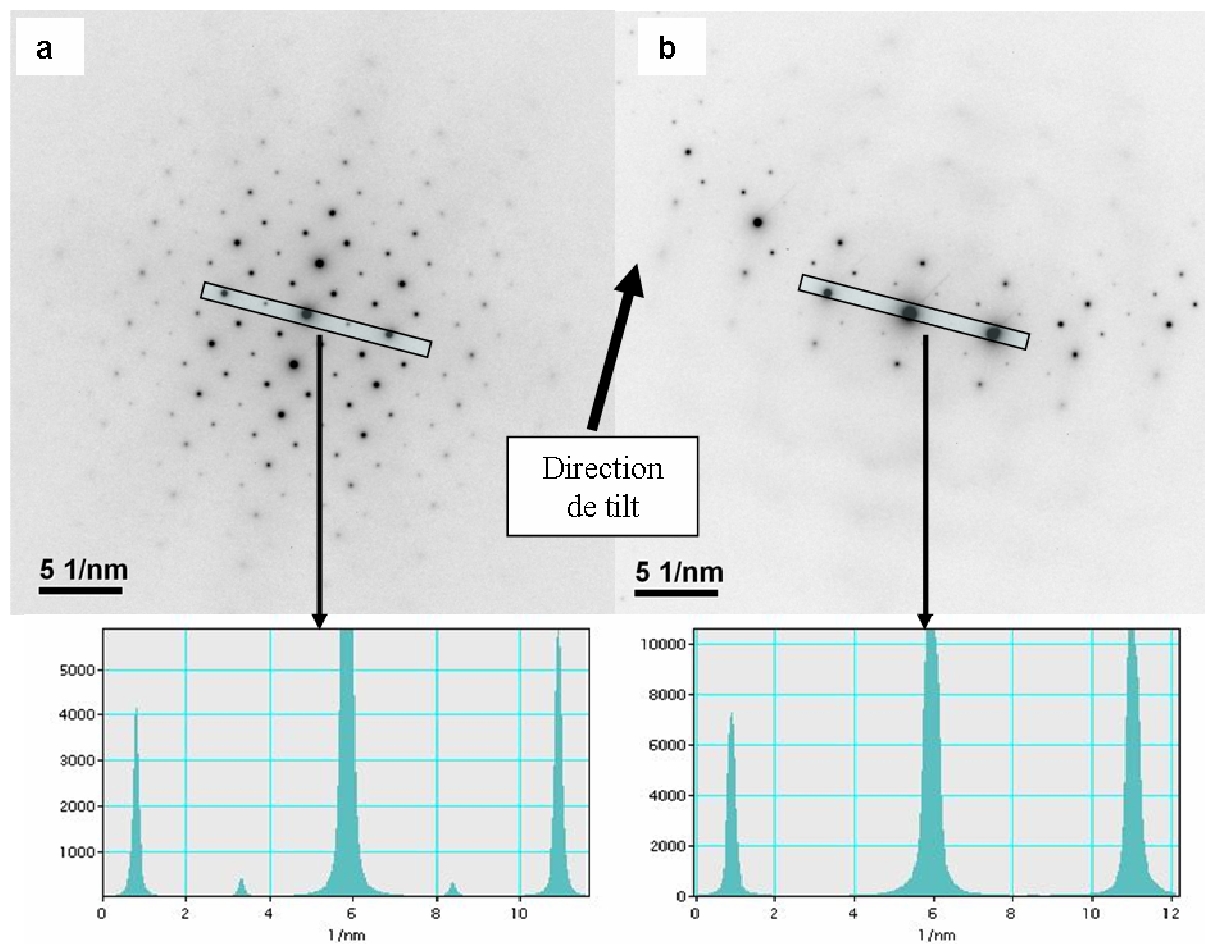


Figure 72 : clichés de diffraction électronique en sélection d'aire d'un grain de CIGSe de structure chalcopyrite a) exactement selon l'axe de zone [111], b) après une légère rotation pour s'écarter du même axe de zone. Les profils montrent l'extinction des taches $h-h_0$ avec $h=2n+1$ lorsqu'on s'écarte des conditions dynamiques.

Une autre solution serait d'orienter les grains selon l'axe de zone [110] puisqu'il ne peut y avoir apparition de tâches supplémentaires en conditions dynamiques pour le groupe d'espace I-42d. Cependant à cause de la relation entre les paramètres de maille $c \approx 2a$ les clichés de diffraction pour les groupes d'espace $I\bar{4}2d$ et $I\bar{4}2m$ selon [201] sont très proches de celui obtenu pour le groupe d'espace I-42d selon [110] (Figure 73). Il convient donc de s'assurer que l'orientation choisie est bien l'orientation [110] en vérifiant, par exemple, qu'en faisant pivoter l'échantillon de 18° autour de la rangée [004] on retrouve bien le cliché de diffraction orienté selon [210]. Pour cela les cartes de clichés de diffraction électronique telles que celle présentée sur la Figure 74 peuvent être utilisées.

Axes de zone	[110]	[201]
I-42d $d_{00-4}=0.28767$ nm $d_{0-20}=0.28739$ nm $d_{-220}=0.20322$ nm $d_{20-4}=0.20331$ nm (à partir de ICSD 247511)		
I-42m $d_{0-20}=0.28398$ nm $d_{20-4}=0.20019$ nm (à partir de ICSD 163564)		

Figure 73 : comparaison des clichés de diffraction électronique pour les structures

$I\bar{4}2d$ et $I\bar{4}2m$ selon les axes de zone [110] et [201] (simulation avec le programme JEMS, fiches ICSD 247511 et 163564)

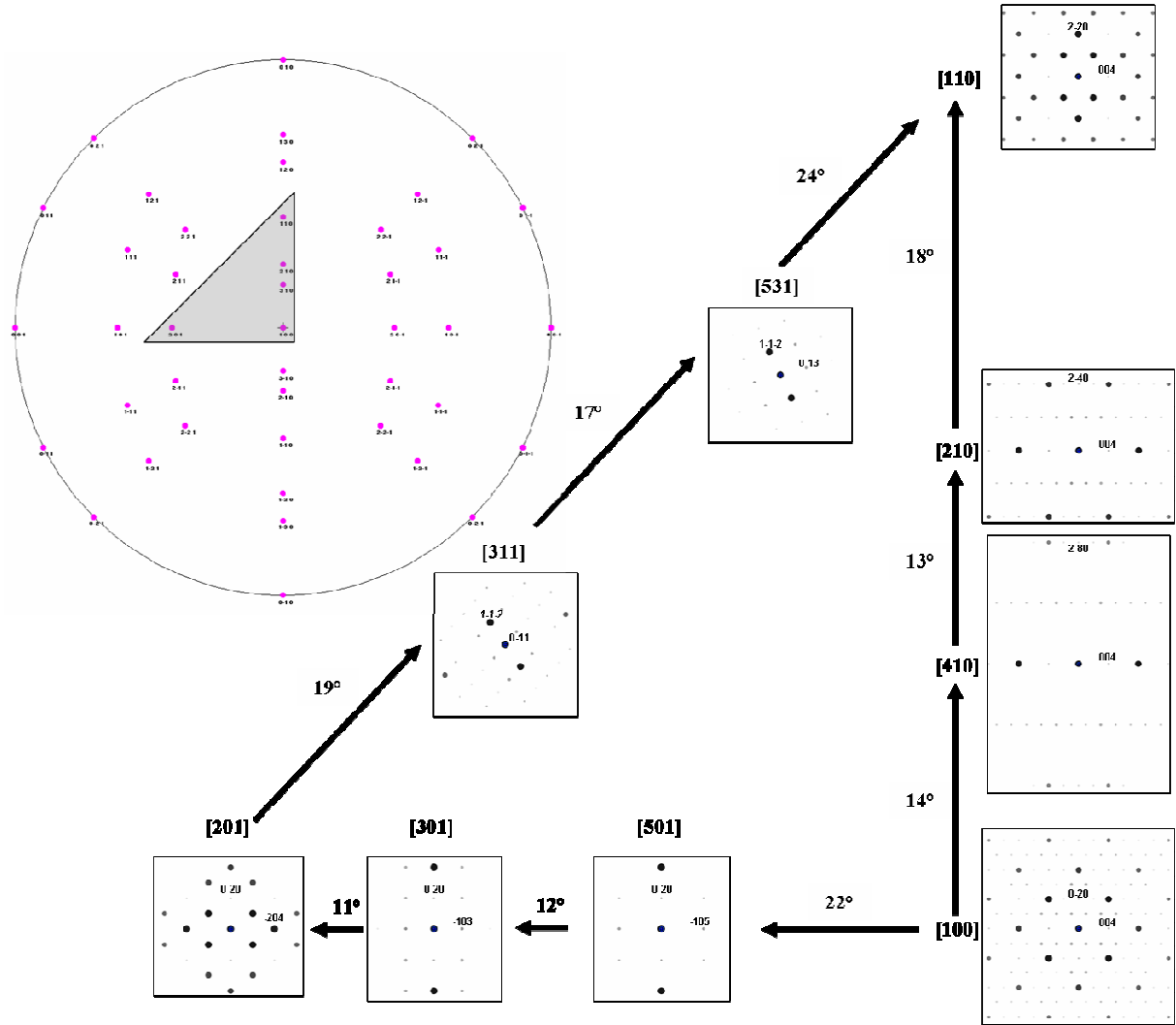


Figure 74 : carte de clichés de diffraction électronique (simulation avec le logiciel JEMS, groupe d'espace $I42d$ ICSD 247511). En insert en grisé, région de la figure de pôles correspondante (simulation avec le logiciel Electron Diffraction).

Nous avons donc utilisé la microdiffraction sur l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} pour déterminer s'il y a un changement de structure près de la surface. Sur la Figure 75, le grain de CIGSe au centre de l'image MET a été orienté selon l'axe de zone $[010]$. Des clichés de microdiffraction ont été réalisés depuis la surface jusqu'à 550 nm de profondeur. Les deux clichés dans les 100 premiers nanomètres sont attribuables à un groupe d'espace $I-42d$ puisque les taches $00l$ avec $l=2n$ sont éteintes. Plus loin de la surface ces taches sont présentes, probablement à cause de l'augmentation de l'épaisseur.

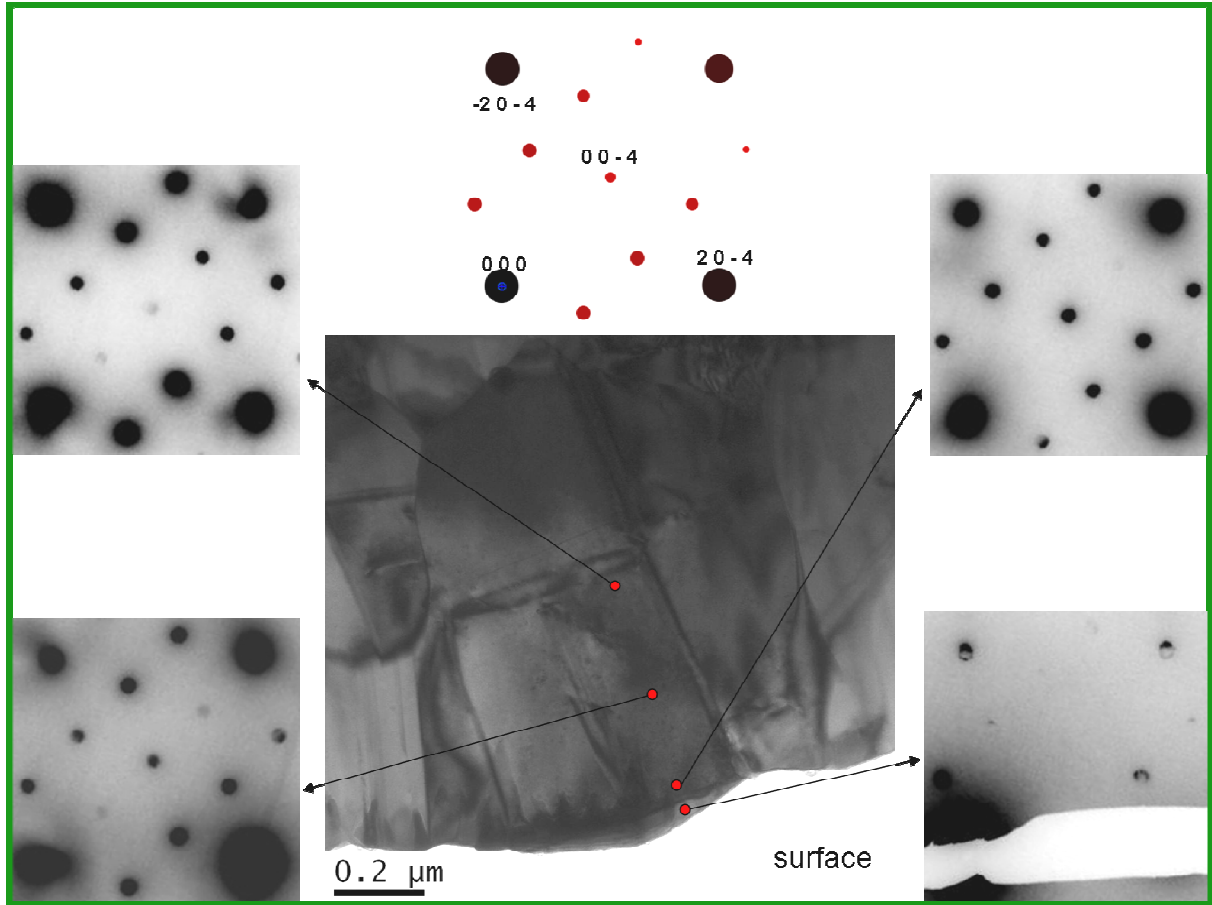


Figure 75 : image MET en section transverse de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} avec le grain central orienté selon l'axe de zone [010] et clichés de microdiffraction associés. En haut cliché simulé avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ selon [010].

Sur la Figure 76 est présentée l'analyse d'un autre grain sur le même échantillon près de la surface. Son orientation [110] a été vérifiée selon la méthodologie décrite précédemment et le cliché de diffraction correspondant peut être indexé avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$.

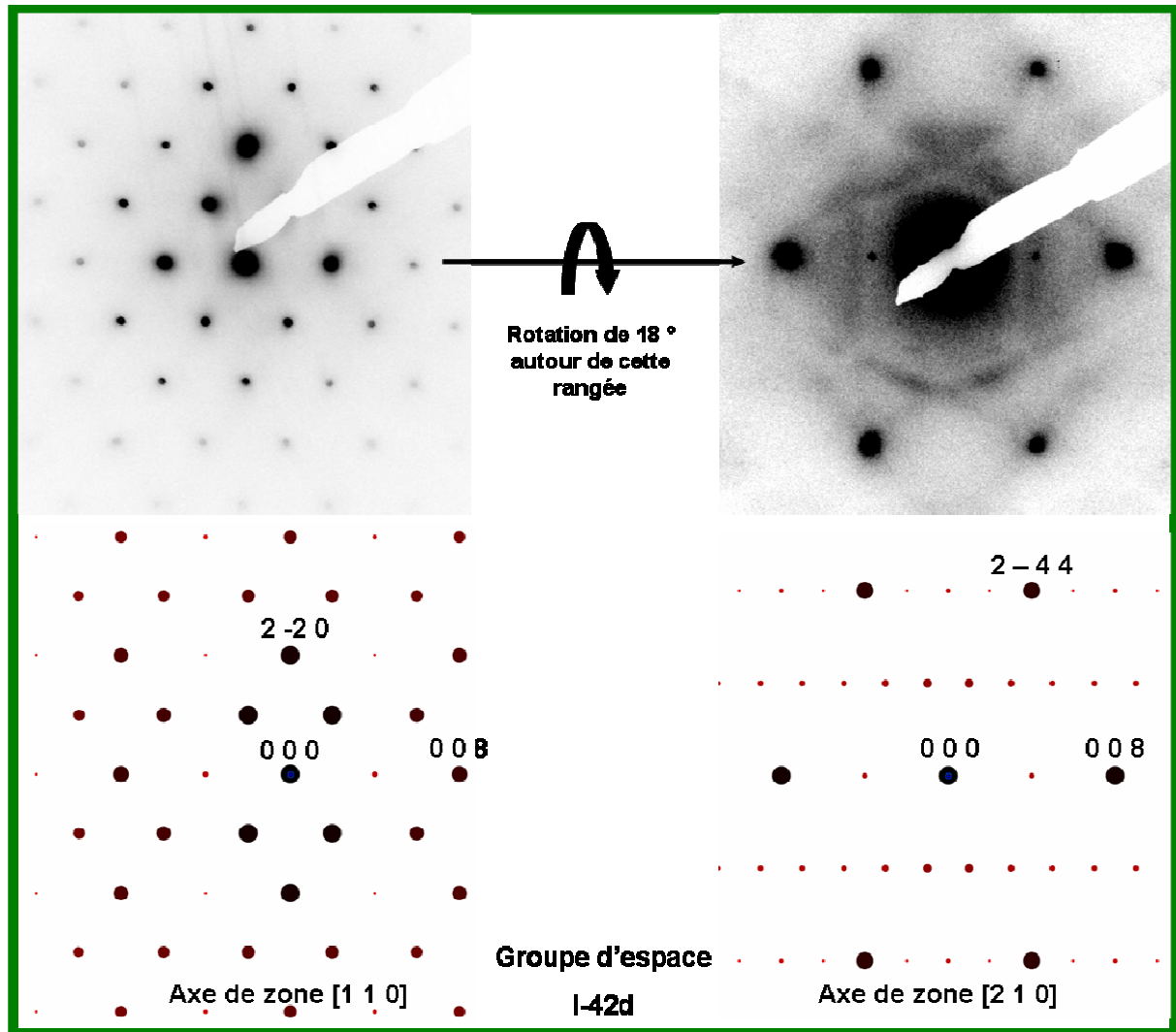


Figure 76 : clichés de microdiffraction réalisés sur l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} près de la surface d'un grain orienté selon les axe de zone [110] puis [210] (après rotation de 18 ° autour de la rangée centrale). En bas simulations associées (avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$).

L'étude MET des couches de CIGSe près de la surface n'a pas mis en évidence de différences prononcées de structure cristalline, en terme de groupe d'espace et de présence de défauts, en fonction de la profondeur dans la couche.

2. Impact des variations de largeur de bande interdite sur les caractéristiques électriques

Comme nous allons le voir dans le paragraphe 2.2, les caractéristiques électriques d'une cellule solaire sont, en partie, reliées à la variation spatiale de la largeur de bande interdite E_g dans l'absorbeur. Les méthodes optiques de mesure de E_g ont une bonne résolution en énergie mais une résolution spatiale relativement faible. La détermination de E_g , dans des semi-conducteurs directs ou indirects, avec une résolution spatiale nanométrique, peut être réalisée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons de valence (VEELS) [15]. Cette détermination ne peut être envisagée sans une très bonne résolution en énergie, accessible uniquement avec un monochromateur [19]. De plus, même avec un MET équipé d'un monochromateur, l'interprétation des résultats nécessite de prendre en compte les pics pouvant exister dans la même gamme de perte d'énergie (plasmons de surface, modes Cerenkov), mais aussi la diminution de la résolution spatiale à cause de la délocalisation de la diffusion inélastique [10].

Cette technique vient d'être appliquée pour la première fois à une cellule CIGSe par Keller *et al.* [25] avec un Titan³ TEM/STEM (FEI) à 300 kV équipé d'un monochromateur Wien permettant d'atteindre une résolution en énergie de 240 meV pour un temps d'acquisition des spectres de 10 s. Deux stratégies d'extraction de E_g aboutissent à des variations relatives identiques et cohérentes avec les profils EDX (Figure 77) ; par contre, les valeurs absolues dépendent de la technique d'extraction utilisée. Des simulations montrent que les valeurs varient peu avec l'épaisseur de l'échantillon tant que celle-ci reste inférieure à 100 nm. Même si cette technique de mesure de la largeur de bande interdite semble directe et séduisante, les valeurs obtenues dépendent de la technique d'extraction et du choix empirique d'un certain nombre de paramètres. De plus sa principale limitation est bien sûr de nécessiter l'utilisation d'un MET avec monochromateur.

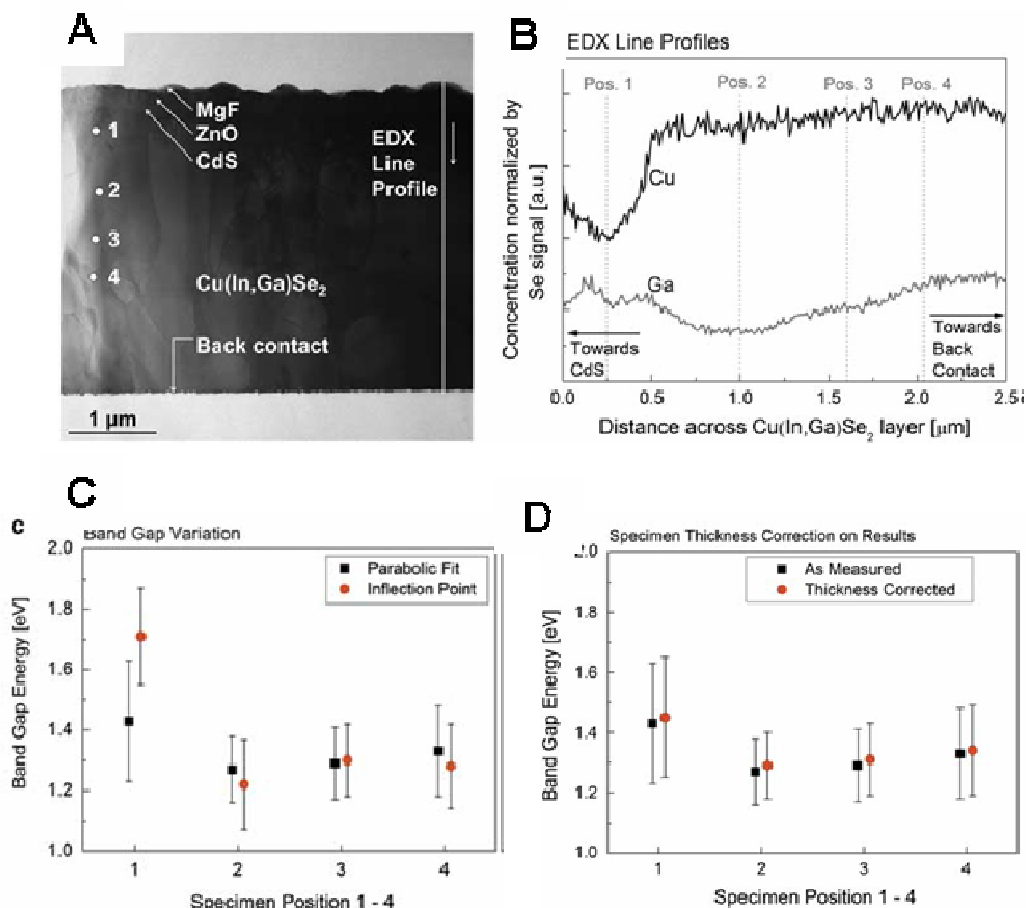


Figure 77 : mesure de E_g par VEELS d'une couche de CIGSe : A) image MET en section transverse et positions des analyses 1 à 4, B) profils EDX des concentrations en Cu et Ga, C) valeurs de E_g obtenues à partir des spectres VEELS sur les positions 1 à 4 avec deux techniques d'extraction différentes, D) comparaison des résultats avec et sans correction d'épaisseur (extrait de [25])

N'ayant pas ce type d'appareil à disposition, nous avons choisi d'utiliser nos moyens techniques « classiques » en perte d'énergie tout en proposant une approche innovante dans le domaine des cellules CIGSe pour y déterminer les variations spatiales de largeur de bande interdite.

2.1. Structure électronique et largeur de bande interdite

Dans ce paragraphe, la relation entre la composition atomique du CIGSe et la largeur de bande interdite va être rappelée.

Les calculs des densités d'états des structures chalcopyrites CuInSe_2 et CuGaSe_2 montrent que le haut de la bande de valence (BV) est principalement une hybridation des états Cu-d et Se-p alors que le bas de la bande de conduction (BC) est constitué des états In-s, Ga-s et Se-sp (Figure 78).

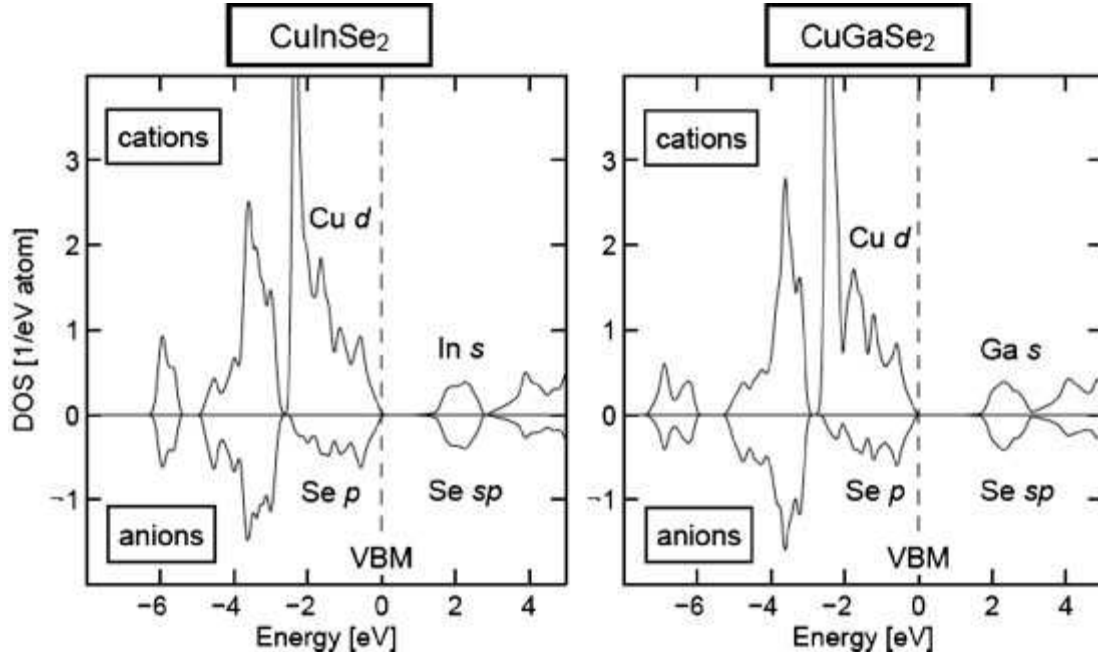


Figure 78 : densité partielle d'états de CuInSe_2 et CuGaSe_2 [37]

La répulsion des orbitales Cu 3d et Se 4p est si importante dans ces structures qu'un gap est observé à 2,5-3 eV du haut de la BV, séparant les états liants p-d (à plus basse énergie) des états antiliants (à plus haute énergie). Lorsque le nombre d'atomes de Cu diminue, la répulsion p-d devient plus faible entraînant un abaissement du haut de la BV [44]. De plus lorsque la longueur de liaison entre l'atome de Se et l'atome III diminue (lorsqu'on passe de l'In au Ga) le bas de la BC est décalé vers les plus hautes énergies [30]. Les variations spatiales locales des teneurs en Cu, In et Ga ont donc un effet sur les énergies du haut de la BV et du bas de la BC et par conséquent sur la largeur de bande interdite E_g .

La largeur de bande interdite d'un composé semi-conducteur binaire A_{1-x}B_x peut être obtenue à partir de l'expression suivante :

$$E_g(x) = (1-x) \times E_g(A) + x \times E_g(B) - b \times x \times (1-x) \quad (1)$$

dans laquelle b est un coefficient de courbure optique indépendant de x .

Appliquée au composé $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, l'expression peut alors s'écrire :

$$Eg(x) = (1-x) \times Eg(CuInSe_2) + x \times Eg(CuGaSe_2) - b \times x \times (1-x) \quad (2)$$

Wei et Zunger [42] ont déterminé la valeur théorique de b (0,21 eV). Cette valeur est en accord avec la gamme des valeurs expérimentales de la littérature qui leur ont semblé les plus pertinentes ($b=0,15-0,24$ eV). Avec $Eg(CuGaSe_2) = 1,68$ eV et $Eg(CuInSe_2) = 1,04$ eV, on obtient l'équation suivante :

$$Eg(x, y = 1) = 1.04 \times (1-x) + 1.68 \times x - 0.21 \times x \times (1-x) \quad (3)$$

La largeur de bande interdite dépend également de la teneur en Cu. Zhao *et al.* [45] ont fait des calculs de b basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ils ont obtenu des valeurs de b égales à 0,10 et 0,28 eV pour les composés fortement déficitaires en Cu $Cu_{0.625}(In_{1-x}Ga_x)_{1.125}Se_2$ (de type β) et $Cu_{0.25}(In_{1-x}Ga_x)_{1.25}Se_2$ (de type γ) respectivement par ajustement d'une équation de la forme :

$$Eg(x, y) = (1-x) \times Eg(0, y) + x \times Eg(1, y) - b(y) \times x \times (1-x) \quad (4)$$

avec $y=[Cu]/([In]+[Ga])$.

A partir des valeurs de $Eg(0,y)$ et $Eg(1,y)$ calculés pour ces deux composés, on obtient alors les équations :

$$Eg(x, y = 0.56) = 1.19 \times (1-x) + 1.68 \times x - 0.10 \times x \times (1-x) \quad (5)$$

$$Eg(x, y = 0.2) = 1.32 \times (1-x) + 1.76 \times x - 0.28 \times x \times (1-x) \quad (6)$$

Han *et al.* ont obtenu à partir de mesures d'ellipsométrie une valeur $b=0,22$ eV pour la phase chalcopirite faiblement déficitaire en Cu ($y=0,9$) [16]. Ils ont obtenu l'équation suivante :

$$Eg(x, y = 0.9) = 1.044 + 0.735 \times x - 0.223 \times x \times (1-x) \quad (7)$$

Pour une valeur de x proche de 0,4, Minoura *et al.* [31] ont trouvé, également à partir de mesures d'ellipsométrie, une évolution linéaire entre Eg et y :

$$Eg(x = 0.4, y) = 1.64 - 0.34 \times y \quad (8)$$

A partir des données de la littérature, il est donc possible d'évaluer la sensibilité de la largeur de bande interdite à une variation du rapport des concentrations $x=[Ga]/([In]+[Ga])$ et $y=[Cu]/([In]+[Ga])$. Les équations (3), (5), (6), (7) et (8) de la forme $Eg(x=\text{constante}, y)$ et $Eg(x, y=\text{constante})$ sont tracées sur la Figure 79.

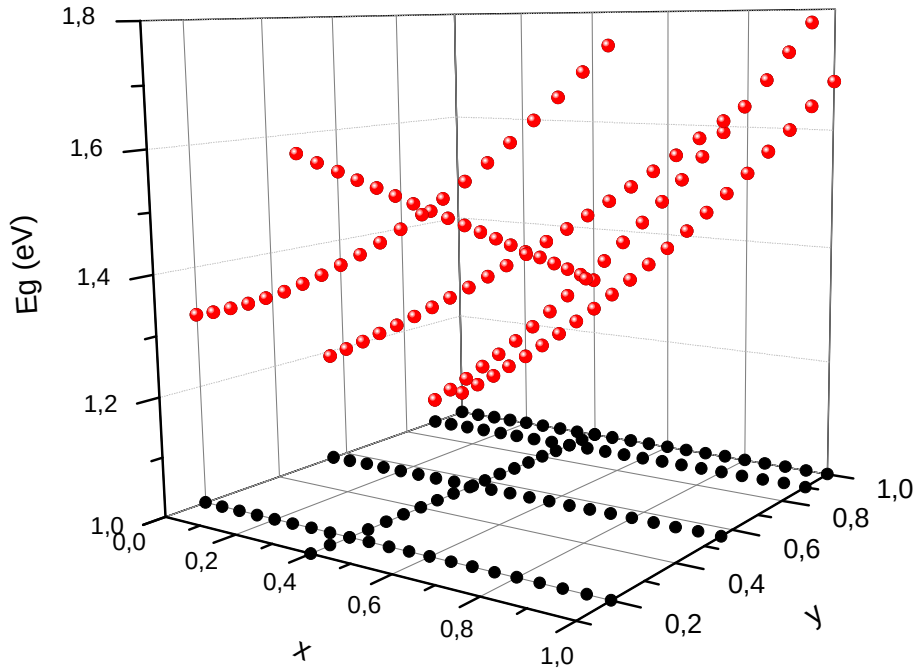


Figure 79 : courbes $Eg(x, y)$ obtenues à partir des équations précédentes (en rouge) avec en noir leur projection dans le plan (xy).

L'ensemble de ces équations a été ajustée avec une équation de surface de la forme :

$$Eg(x, y) = (1 - x) \times Eg(0, y) + x \times Eg(1, y) - b(y) \times x \times (1 - x) \quad (9)$$

L'ajustement sans l'équation (8) donne des résultats bien meilleurs. De plus cette équation est la seule à avoir une évolution linéaire. Nous l'avons donc exclue avant d'obtenir l'expression numérique suivante :

$$\begin{aligned} Eg(x, y) = & (1 - x) \times ((1 - y) \times 1.4051 + y \times 1.0281 - (4.7689 \cdot 10^{-2}) \times y \times (1 - y)) + \\ & x \times ((1 - y) \times 1.8427 + y \times 1.7312 - (4.3350 \cdot 10^{-1}) \times y \times (1 - y)) + \\ & x \times (1 - x) \times (-4.610 \cdot 10^{-1} + 1.1065 \times y - 8.8387 \cdot 10^{-1} \times y^2) \end{aligned} \quad (10)$$

La représentation en niveaux de couleur de l'équation (10) montre que pour des valeurs typiques de x (proches de 0,3), Eg varie peu lorsque la valeur de y varie de 0 à 1, alors que pour des valeurs typiques de y (proches de 0,9), Eg varie beaucoup avec x (Figure 80). La variation de la largeur de bande interdite est donc beaucoup plus sensible à la variation en x qu'à celle en y .

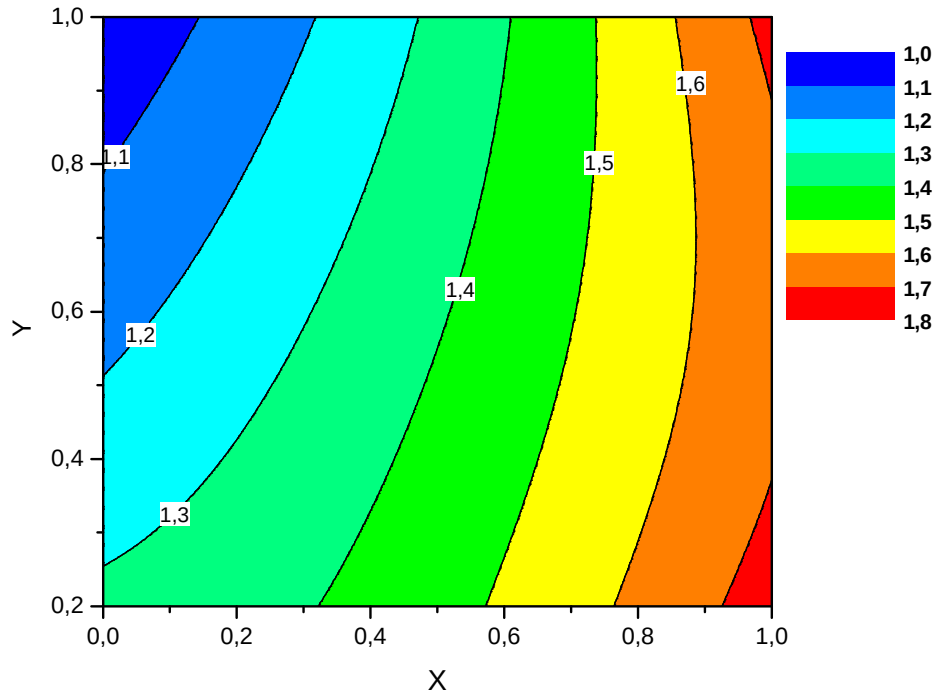


Figure 80 : représentation en niveaux de couleur de E_g dans le plan (xy)

2.2. Diagramme de bandes et caractéristiques électriques

Les techniques de dépôts séquentiels conduisent spontanément à la formation d'un gradient de composition en In et Ga dans la couche d'absorbeur [13] ; il est possible d'adapter le protocole de dépôt pour faire varier ce gradient. La Figure 81 donne un exemple de double gradient de $x = [\text{Ga}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$, avec la variation de la largeur de bande interdite associée, qui présente quatre régions caractéristiques. La variation de x dans la région I fournit un champ de dérive pour les électrons du contact arrière vers le centre de l'absorbeur. Le minimum dans la région II permet d'améliorer l'absorption des photons incidents de grandes longueurs d'onde. Dans la région III, l'augmentation de E_g permet de limiter les pertes par recombinaison près de l'interface alors que la baisse de E_g en surface (région IV) permet de limiter la discontinuité de bandes entre l'absorbeur et la couche tampon de CdS. Dullweber *et al.* ont montré expérimentalement la corrélation entre ce gradient et les caractéristiques électriques : la V_{oc} dépend de la plus forte valeur de x dans la zone de charge d'espace et la J_{sc} de la plus faible valeur de x de l'ensemble de l'absorbeur [9].

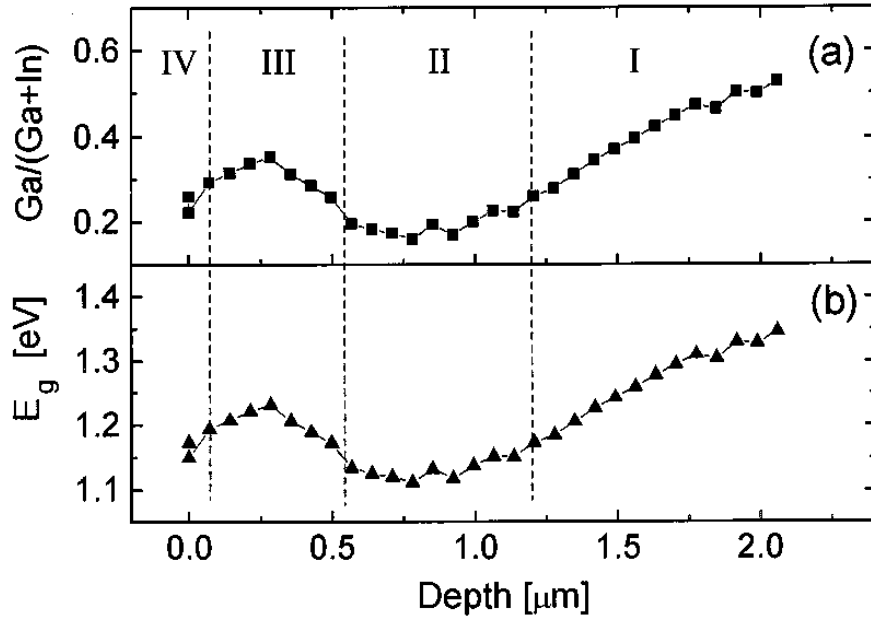


Figure 81 : profil de x en fonction de la profondeur (surface du CIGSe à 0 μm) mesuré par spectroscopie Auger et profil de E_g correspondant (calculé à partir de l'équation $E_g(x)=1.02+0.67x+0.11x(x-1)$) (extrait de [9])

D'autres auteurs ont présenté des résultats contradictoires : les modélisations numériques de Gloeckler *et al.* [13] ont montré que l'amélioration du rendement de conversion avec un double gradient par rapport à un simple gradient arrière était faible ; Lundberg *et al.* [29] n'ont pas observé d'effet significatif de l'augmentation de la concentration en Ga près de la surface.

La relation entre le double gradient du rapport $[Ga]/([In]+[Ga])$ et les caractéristiques photovoltaïques est à la fois validée et contredite dans la littérature. Toutefois nous allons déterminer si un écart de gradient existe dans les couches de CIGSe de nos deux échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} , dont la seule différence lors de l'ensemble du procédé de dépôt est la pression d'argon utilisée lors du dépôt de la couche de molybdène.

De plus, la largeur de bande interdite évoluant peu avec la valeur du rapport de concentrations $[Cu]/([In]+[Ga])$, on peut donc envisager avoir une bonne

approximation de la variation de E_g en déterminant uniquement les variations en $x=[Ga]/([In]+[Ga])$.

3. Gradient de composition Ga/In

Nous allons dans ce paragraphe développer une méthode de mesure de x en fonction de la profondeur dans la couche mince afin d'obtenir des profils de largeur de bande interdite.

3.1. Techniques de détermination du gradient de composition

De nombreuses techniques de caractérisation permettent de mesurer les distributions élémentaires dans les couches minces de CIGSe. On peut trouver une revue de ces techniques ainsi qu'une comparaison de leurs principales caractéristiques comme leur résolution spatiale, leur limite de détection ou la nécessité d'une calibration pour obtenir des résultats quantitatifs dans l'article publié par Abou-Ras *et al.* [1]. Malgré sa limite de détection (de l'ordre de 0,5 à 1 % pour des systèmes « classiques ») qui n'est pas suffisante pour quantifier les éléments en faible teneur comme le sodium par rapport à d'autres techniques d'analyse, la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X associée à la microscopie électronique en transmission (MET-EDX) est privilégiée lorsqu'une résolution spatiale optimale est nécessaire. Grâce à cette technique, il est en effet possible d'obtenir le profil de x avec une bonne résolution en profondeur (à partir d'une préparation en section transverse) sans moyenner l'information latéralement sur plusieurs grains. Cependant, la faible efficacité de collection des systèmes EDX conventionnels implique des temps d'acquisition relativement longs pouvant entraîner notamment une dégradation ou une dérive des échantillons pendant les analyses. Des systèmes de détection EDX récemment développés ([23], [21]) permettent de diminuer fortement ces temps d'acquisition notamment grâce à un plus large angle solide. Les systèmes de correction d'aberrations permettent également de limiter les dégâts d'irradiation en travaillant à basse tension. Des études récentes ont ainsi démontré la possibilité d'identifier des atomes individuels sur des substrats « modèles » à 1 ou 2 dimensions (nanotube, monocouches) par EDX, abaissant la limite de détection à la présence d'un atome unique ([28], [40]). Ces équipements sont cependant encore relativement peu répandus dans la

communauté scientifique et il s'avère donc utile de développer des méthodes d'analyse élémentaire basées sur des équipements « plus conventionnels ».

Les seuils d'ionisation présents sur les spectres de perte d'énergie peuvent également être utilisés pour obtenir des analyses élémentaires avec une bonne résolution spatiale. Les seuils In $M_{4,5}$ (443 eV) et Ga $L_{2,3}$ (1115 eV) sont bien séparés des seuils du Cu et du Se mais à des énergies nécessitant des temps d'acquisition très longs. Les seuils aux énergies plus faibles sont quant à eux superposés (principalement les seuils In $N_{2,3}$ (77 eV) et Cu $M_{2,3}$ (74 eV) et donc difficilement exploitables. A titre d'exemple la Figure 82 présente les spectres EELS des composés Cu(In,Ga)Se_2 et $\text{Cu(In,Ga)}_5\text{Se}_8$.

Nous allons maintenant proposer une méthode de quantification du rapport atomique In/Ga à partir de la position du pic plasmon obtenu par EELS. Cette technique n'a, à notre connaissance, jamais été utilisée dans le domaine du CIGSe.

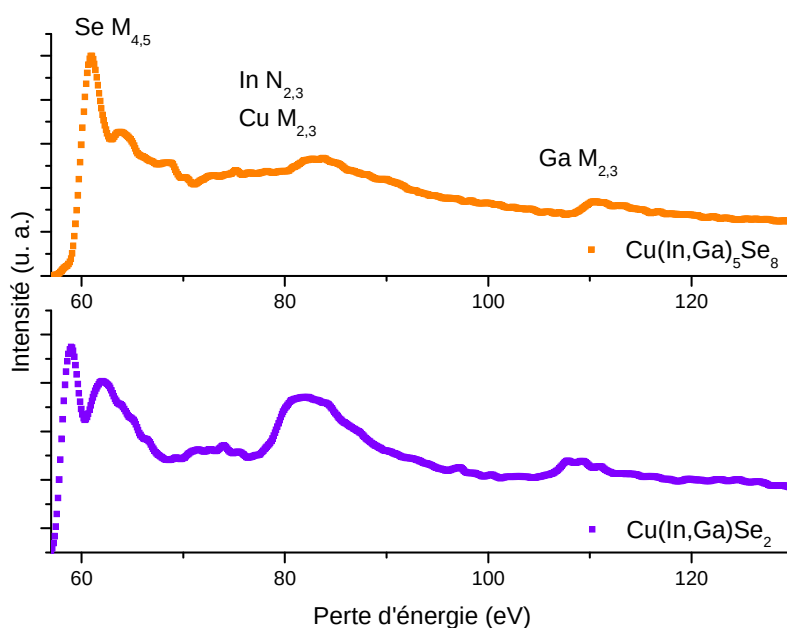


Figure 82 : spectres EELS réalisés sur des poudres de composés Cu(In,Ga)Se_2 et $\text{Cu(In,Ga)}_5\text{Se}_8$.

3.2. Méthode de détermination du rapport $x=[Ga]/([In]+[Ga])$

3.2.1. Le modèle de Drude

Les spectres de perte d'énergie EELS peuvent être interprétés à partir de deux théories. La première est basée sur la mécanique quantique : la théorie de Bethe, la seconde sur la formulation diélectrique [10]. Cette dernière approche permet de décrire l'interaction d'un électron incident avec un solide en terme de fonction réponse diélectrique $\epsilon(q, \omega)$ avec q le vecteur diffusion et ω la fréquence angulaire. La partie imaginaire de $-1/\epsilon(q, \omega)$ appelée fonction perte d'énergie représente la dépendance en énergie de l'intensité inélastique à une perte d'énergie $E=\hbar\omega$, c'est-à-dire le spectre de perte d'énergie. Dans la région des pertes faibles (<50 eV) le pic le plus intense (après le pic des électrons transmis sans interaction inélastique) est le pic de plasmons de volume dû à l'interaction des électrons du faisceau incident avec les électrons de valence du solide. C'est ce pic que nous allons tenter d'utiliser pour mesurer le rapport Ga/In.

Le modèle de Drude permet de calculer la fonction de perte d'énergie dans cette gamme d'énergie en considérant les électrons de valence comme des particules libres. L'interaction avec les noyaux du solide est supposée faible mais peut être intégrée en utilisant une masse effective m^* au lieu de la masse de l'électron au repos m_0 ainsi qu'une constante d'amortissement Γ . La résolution de l'équation du mouvement d'un électron quasi libre déplacé de $\vec{x}$ lorsqu'il est soumis à un champ électrique $\vec{E}$ permet d'obtenir $\vec{x}$ en fonction de $\vec{E}$, Γ et ω . Le déplacement d'un électron est à l'origine de la polarisation $\vec{P} = -e \times n \times \vec{x} = (1 - \epsilon(\omega)) \times \epsilon(0) \times \vec{E}$ où n est la densité électronique. Cette égalité permet de calculer $\epsilon(\omega)$ et par conséquent la fonction de perte d'énergie qui peut alors s'écrire :

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(E)} \right] = \frac{E(\Delta E_p) E p^2}{(E^2 - E p^2)^2 + (E \Delta E_p)^2} \quad (11)$$

Le pic de plasmons de volume est caractérisé par :

- son énergie de plasmon E_p avec :

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (12)$$

où n est la densité d'électrons de valence,

- sa largeur à mi hauteur ΔE_p égale à $\hbar \Gamma$ soit :

$$\Delta Ep = \hbar / \tau \quad (13)$$

où τ est le temps de relaxation,

- sa valeur maximum $E_{\max}$ donnée par :

$$E_{\max} = [Ep^2 - (\Delta Ep^2 / 2)]^{1/2} \quad (14)$$

L'équation (12) montre que, dans le cas d'un matériau suivant le modèle de Drude, il existe une relation directe entre l'énergie de plasmon et la densité d'électrons de valence, et qu'il est donc envisageable de déterminer des concentrations atomiques à partir de sa mesure dans le cas d'un matériau non contraint.

3.2.2. Calcul de E_p appliqué au CIGSe

Nous allons maintenant faire l'hypothèse que les composés CIGSe suivent le modèle de Drude et vérifier si avec cette hypothèse les valeurs de E_p varient suffisamment pour pouvoir en extraire les valeurs de x expérimentalement.

- **Calcul de E_p en fonction de $x=[Ga]/([In]+[Ga])$**

En utilisant les équations donnant les variations des paramètres de maille a et c en fonction de x obtenus par Marc Souilah (thèse équipe IMN/CESES, octobre 2009) [30], il est possible de calculer la densité d'électrons de valence n en fonction de x :

$$n = \frac{N \times (n_{Cu} + xn_{Ga} + (1-x)n_{In} + 2 \times n_{Se})}{a^2 \times c} \quad (15)$$

avec N le nombre de motifs par maille, n_i le nombre d'électrons de valence de chaque atome i ($n_{Cu}=1$, $n_{Ga}=3$, $n_{In}=3$, $n_{Se}=6$), $a=5.7848-0.1698x$ et $c=11.6283-0.6027x$ les paramètres de maille en fonction de x , $a^2 \times c$ le volume de la maille.

La courbe de E_p en fonction de x (Figure 83), en prenant m_0 au lieu de m^* pour le moment, calculée avec les équations (12) et (15) montre la relation linéaire suivante :

$$Ep(x, y = 1) = 15.06 + 0.87 \times x \quad (16)$$

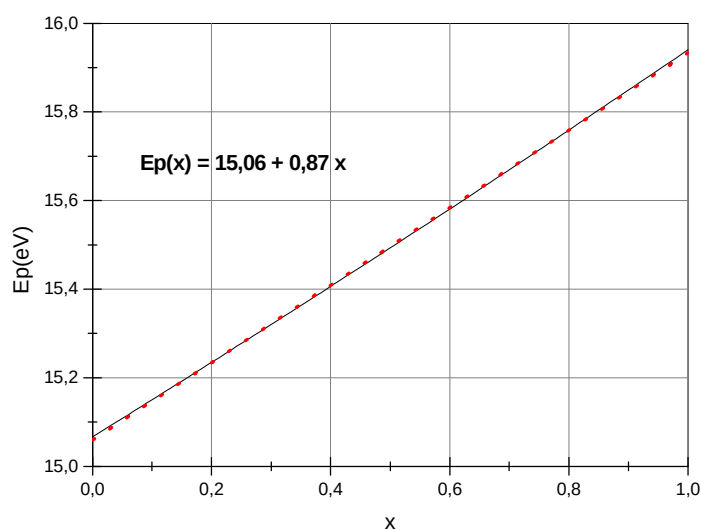


Figure 83 : courbe $E_p=f(x)$ calculée avec le modèle simplifié de Drude (en noir) et régression linéaire associée (en rouge)

Nous allons maintenant vérifier si les structures cristallines $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ référencées dans la base de données ICSD de groupe d'espace I-42d suivent bien cette relation linéaire. Les fiches ICSD utilisées sont référencées dans le Tableau 8 (par ordre croissant de numéro de fiche).

Fiche ICSD	x	Volume de la maille ($\text{\AA}^3$)
163563	0,482	367,8
169046	0	389,53
169229	0,15	381,33
169230	0,5	364,58
183469	0	384,02
247510	0	388,74
247511	0,21	380,14
247512	0,82	355,9
247513	1	348,14
627420	0,6	363,4
627421	0,5	367,34
627423	0,5	369,74
627425	0,5	367,14
659043	0,5	372,99

Tableau 8 : fiches ICSD utilisées pour le calcul de $E_p=f(x)$ des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Les valeurs de E_p calculées avec les volumes de maille données dans les fiches ICSD sont présentées sur la Figure 84. L'équation obtenue par régression linéaire :

$$Ep(x, y = 1) = 15.09 + 0.81 \times x \quad (17)$$

est très proche de la précédente (équation (16)).

Ces résultats montrent que l'on peut donc s'attendre à une variation linéaire entre l'énergie de plasmon Ep et x si les composés $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ suivent le modèle de Drude.

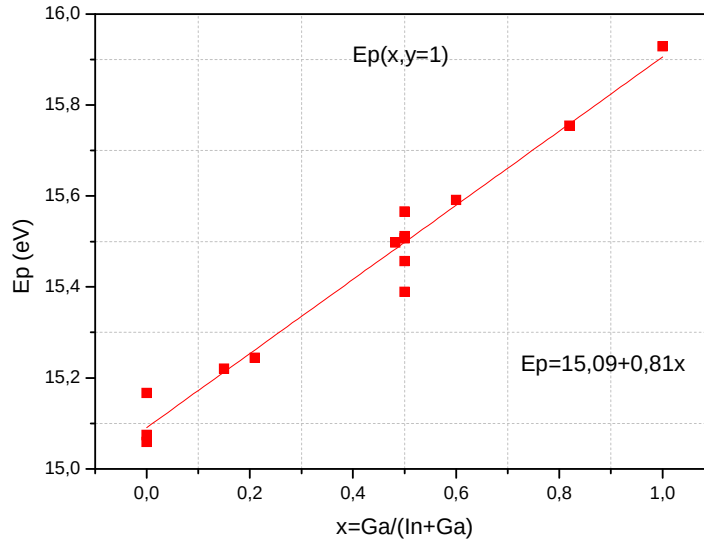


Figure 84 : valeurs de Ep calculées avec le modèle simplifié de Drude à partir des fiches ICSD du Tableau 8 et régression linéaire associée.

- **Calcul de Ep en fonction de $x=[Ga]/([In]+[Ga])$ et $y=[Cu]/([In]+[Ga])$**

Le même traitement a été utilisé pour les composés CIGSe avec $y < 1$ référencés dans les fiches ICSD (seules les fiches les plus récentes de groupe d'espace I-42d et I-42m ont été utilisées) avec x variable, $y=0,4$ (Tableau 9) et $x=0,5$, y variable (Tableau 10). Les régressions linéaires des valeurs de Ep (Figure 85) obtenues donnent les équations suivantes :

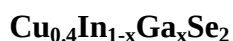
$$Ep(x, y = 0.4) = 15.19 + 1.08 \times x \quad (18)$$

$$Ep(x = 0.5, y) = 15.90 - 0.41 \times y \quad (19)$$

Il y a donc une augmentation de l'énergie de plasmon lorsque le taux de cuivre dans la maille diminue (avec l'hypothèse que les composés CIGSe suivent le modèle de Drude).

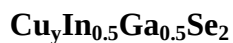
Fiche ICSD	x	Volume de la maille (Å ³)
181410	0	382,01
181411	0,102	379,16
181413	0,33	364,79
181414	0,376	362,51
181415	0,517	357,19
181416	0,686	348,69
181418	1	333,41
247516	0,5	356,75

Tableau 9 : fiches ICSD utilisées pour le calcul de $E_p=f(x)$ des composés



Fiche ICSD	y	Volume de la maille (Å ³)
163563	1	367,8
163564	0,743	364,21
169230	1	364,58
181415	0,4175	357,19
247514	0,6	361,88
247515	0,5	358,29
247516	0,4	356,75
247517	0,25	353,76
627421	1	367,34
627423	1	369,74
627425	1	367,14
659043	1	372,99

Tableau 10 : fiches ICSD utilisées pour le calcul de $E_p=f(y)$ des composés



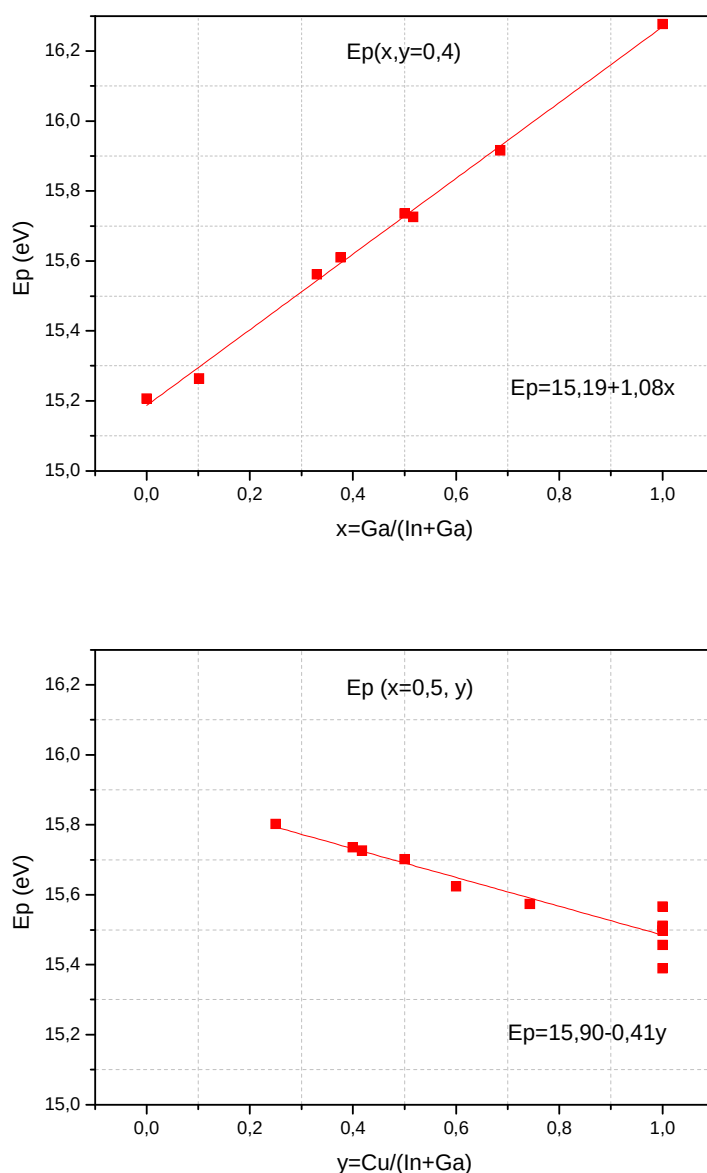


Figure 85 : valeurs de E_p calculées avec le modèle simplifié de Drude à partir des fiches ICSD du Tableau 9 pour $y=0,4$ (en haut) et du Tableau 10 pour $x=0,5$ (en bas) et régressions linéaires associées.

La Figure 85 et la superposition (Figure 86) des valeurs pour $y=1$ et $y=0,4$, cette dernière valeur étant relativement extrême dans le matériau CIGSe, montrent que E_p est beaucoup moins sensible aux variations de y qu'à celles de x , encore une fois, si les composés CIGSe suivent le modèle de Drude. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le nombre d'électrons de valence qui est 3 fois plus faible pour un atome de Cu que pour un atome de Ga ou d'In.

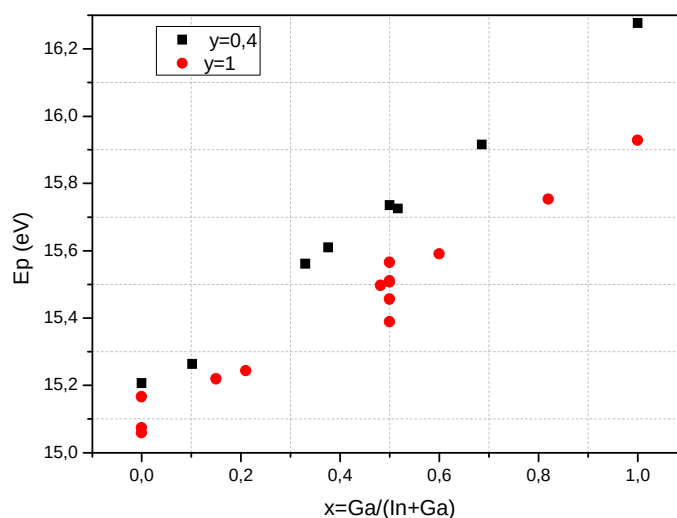


Figure 86 : valeurs de E_p calculées avec le modèle simplifié de Drude pour $y=0.4$ (en noir) et $y=1$ (en rouge)

3.2.3. Vérification expérimentale du modèle de Drude sur des poudres de CIGSe

- Acquisition de spectres EELS d'échantillons de référence

Afin de trouver la relation entre la position du pic plasmon E_p et les valeurs de x et y dans les composés CIGSe, des mesures EELS ont été réalisées sur des échantillons synthétisés pendant la thèse de Marc Souilah [30] (par chimie du solide à haute température) avec les compositions suivantes (Tableau 11) :

Composition	x	y
CuInSe_2	0	1
$\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})\text{Se}_2$	0.25	1
$\text{Cu}_{0,82}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_{1,06}\text{Se}_2$	0.25	0.78
$\text{Cu}_{0,76}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_{1,08}\text{Se}_2$	0.25	0.70
$\text{Cu}(\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})\text{Se}_2$	0.5	1
$\text{Cu}(\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8})\text{Se}_2$	0.8	1
CuGaSe_2	1	1

Tableau 11: composition des échantillons de référence

Les échantillons, sous forme de poudre, ont simplement été broyés dans l'éthanol dans un mortier en agate ; une goutte de cette solution a ensuite été déposée sur une grille en or recouverte d'une membrane en carbone à trous. Afin de limiter la contamination sous le faisceau d'électrons, chaque grille a été placée sous vide secondaire à une température de 140 °C pendant plusieurs heures. Cela a permis d'obtenir les spectres en travaillant à température ambiante (sans porte objet cryo).

Tous les spectres ont été acquis dans les mêmes conditions expérimentales :

- o tension d'accélération 100 kV,
- o dispersion en énergie : 0,1 eV/pixel avec une largeur à mi-hauteur du pic sans perte de l'ordre de 0,8 eV,
- o mode couplé en diffraction (image visible sur l'écran phosphorescent),
- o angle de convergence : 1,4 mrad,
- o angle de collection : 9 mrad,
- o taille de sonde électronique : environ 10 nm.

Chaque spectre final est la somme de 50 spectres individuels acquis pendant 0,01 s. La durée totale d'acquisition est de 15 s si l'on ajoute le temps de lecture de la caméra CCD.

Les compositions moyennes des poudres ont été obtenues à l'échelle micrométrique par MEB-EDX. Afin d'être sûr de sonder des grains avec la bonne composition, des analyses par MET-EDX ont été effectuées avant chaque acquisition de spectres EELS.

Des spectres EELS (après déconvolution) représentatifs des échantillons sont superposés sur la Figure 87. On observe pour la série d'échantillons $y=1$ un décalage du maximum du pic plasmon vers les plus hautes énergies lorsque x augmente. Par contre pour $x=0,25$ les spectres sont parfaitement superposés lorsque y passe de 1 à 0,7. Il faut noter que pour cette dernière valeur, $y=0,7$, le composé peut être biphasé [30]. Malheureusement la structure cristalline n'a pas été identifiée avant l'acquisition des spectres EELS et nous ne pouvons donc pas conclure quant à la dépendance de la position du pic plasmon de la structure cristalline ($I\bar{4}2d$ ou $I\bar{4}2m$). Par contre il est clair qu'elle ne dépend pas du taux de cuivre (au moins pour $y \geq 0,7$) mais de la valeur de x .

On peut noter que tous les spectres présentent un épaulement visible dans une gamme de perte d'énergie de 18-23 eV dû à la présence des seuils In N_{45} et Ga M_{45} [12].

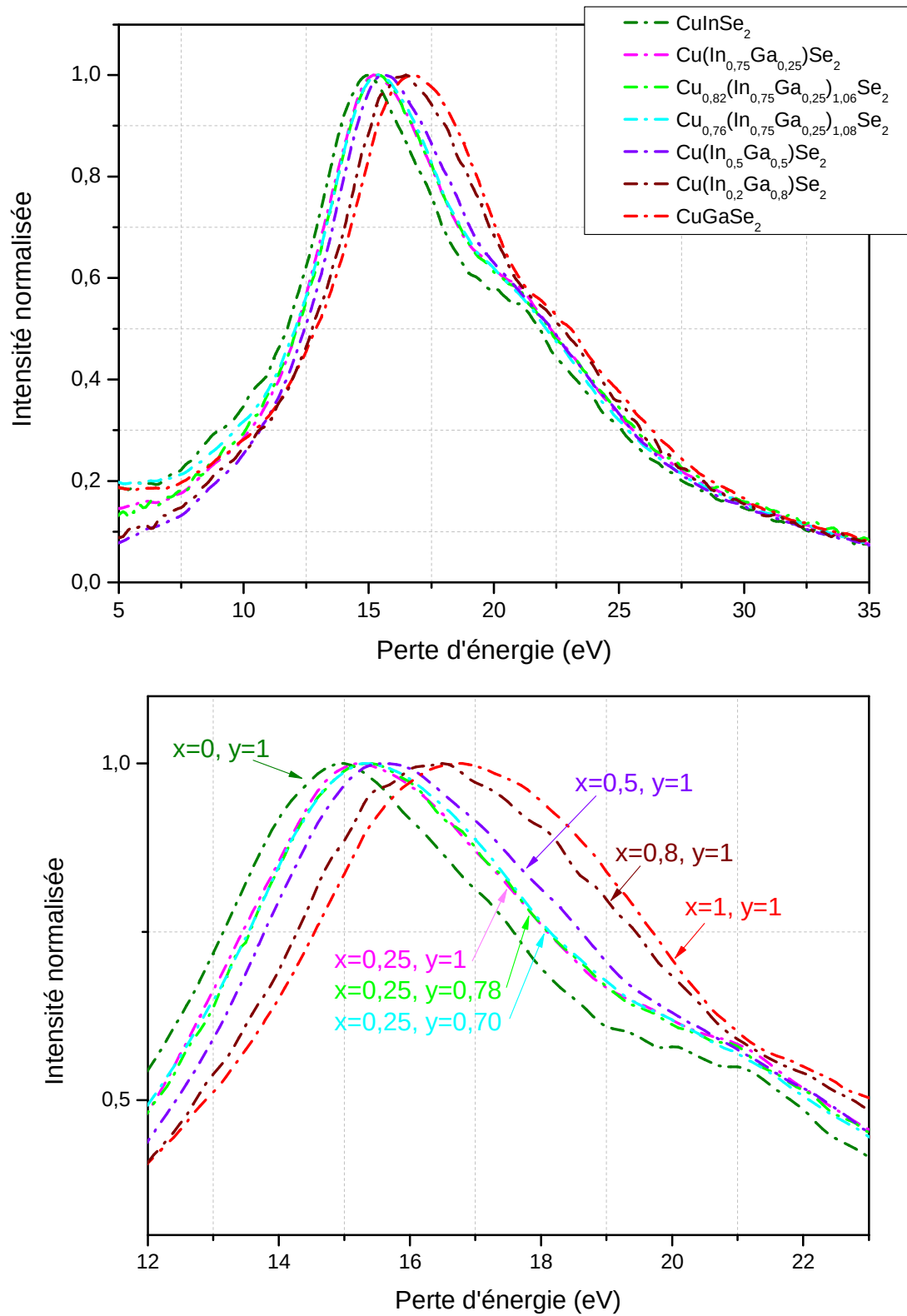


Figure 87 : spectres EELS dans la région des pertes faibles (en haut) 5-35 eV, (en bas) 12-23 eV pour différents composés $\text{Cu}_y\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

- **Obtention d'une courbe de calibration $E_p=f(x)$**

L'énergie et la largeur à mi-hauteur des pics de plasmon des spectres de perte d'énergie de chacun des composés du Tableau 11 ont été déterminées par ajustement par moindres carrés de la fonction de perte d'énergie (équation (11)). Pour chaque composé plusieurs spectres ont été acquis sur différents grains afin de valider la reproductibilité de la mesure. L'épaule autour de 20-22 eV ainsi que l'asymétrie du pic plasmon (probablement due à des transitions interbandes) nous ont amenés à définir la gamme d'énergie utilisée pour l'ajustement entre 12 eV et $E_{\text{max}}+1\text{eV}$.

Sur la Figure 88 ont été reportées les moyennes des valeurs de E_p pour les différentes valeurs de x ainsi que les écarts types correspondants. La relation entre E_p et x suit la loi linéaire suivante :

$$E_p(x, y \geq 0.7) = 15.22 + 1.81 \times x \quad (20)$$

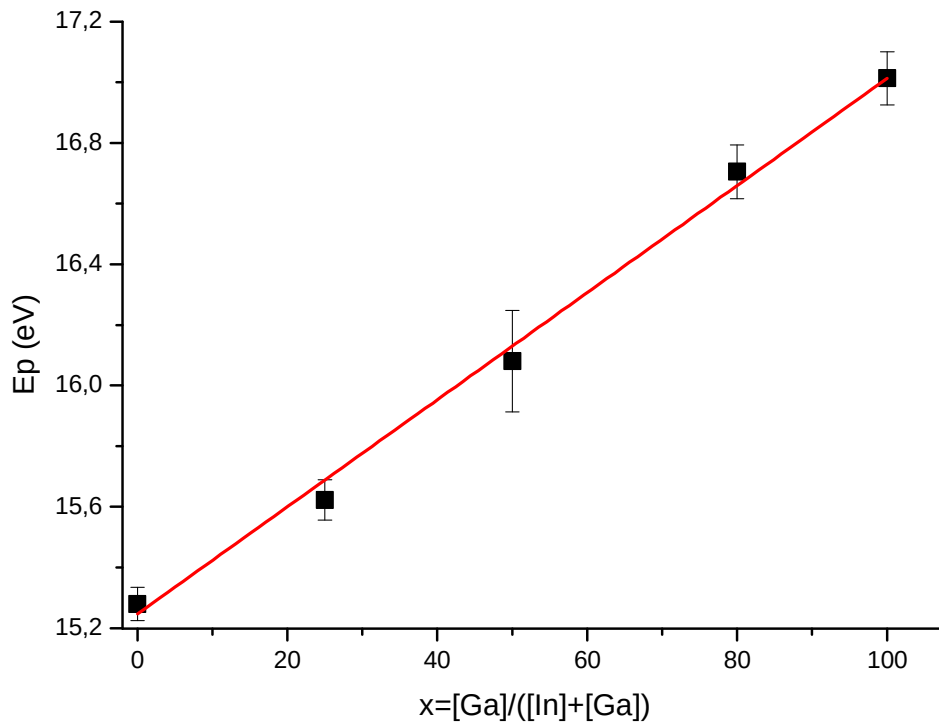


Figure 88 : Energie de plasmon E_p en fonction de x obtenue à partir des spectres expérimentaux. En rouge, régression linéaire associée.

3.2.4. Différence entre valeurs expérimentales et « théoriques »

Même si la variation de E_p en fonction de x mesurée sur les poudres de CIGSe suit une relation linéaire comme prédit par le modèle de Drude, l'ordonnée à l'origine et surtout la pente de la droite sont supérieures (équations (16) et (20)). La simplicité du modèle utilisé peut expliquer ces différences ; de nombreux paramètres pourraient être modifiés ou pris en compte pour améliorer ce modèle. Parmi eux on peut citer :

- la masse effective de l'électron : nous avons utilisé la masse de l'électron au repos au lieu de sa masse effective. Or la masse effective de l'électron est liée à la dispersion en énergie du bas de la bande de conduction [26] et varie donc avec x . Cependant les valeurs reportées dans [32] pour les composés CuInSe_2 ($m_e^* = 0.09 \times m_0$) et CuGaSe_2 ($m_e^* = 0.14 \times m_0$) sont très faibles et donnent des valeurs de E_p beaucoup trop élevées (supérieures à 40 eV).
- les contraintes locales : la présence de ces contraintes peut entraîner une modification de E_p à cause de la variation des paramètres de maille ([34], [14]).
- la largeur de bande interdite E_g [10] : le modèle de Drude considère les électrons comme étant des particules libres. Pour l'étendre à des électrons de valence dans un semi-conducteur, un modèle plus réaliste consiste à prendre en compte E_g et calculer l'énergie de plasmon selon l'équation :

$$(E_p')^2 = E_p^2 + E_g^2 \quad (21)$$

Les valeurs de E_g sont trop faibles pour entraîner une variation de l'énergie de plasmon significative.

- Les seuils In N_{45} et Ga M_{45} : la variation de leur intensité en fonction du rapport In/Ga entraîne un décalage du pic plasmon vers les plus hautes énergies pour des valeurs de x plus élevées. Cependant la faible différence d'énergie entre le pic plasmon et les seuils ainsi que la faible intensité de ces derniers permettent difficilement d'évaluer ce décalage en fonction de x .

Quoi qu'il en soit, il est tout de même possible d'utiliser la courbe de calibration entre E_p et x pour déterminer des valeurs de x sur des échantillons CIGSe de compositions inconnues.

Nous avons montré que la valeur de l'énergie de plasmon du CIGSe est sensible à la teneur en In et Ga, très peu à celle en Cu. A partir de la droite de calibration de E_p en fonction de x , il est donc possible d'obtenir un gradient de x en mesurant un profil de l'énergie de plasmon sur une couche mince de CIGSe. Connaissant ce gradient, les conclusions du paragraphe 2, à savoir la forte sensibilité de E_g à la valeur de x , nous permettront alors d'en extraire un profil de largeur de bande interdite.

3.3. Application aux couches minces

3.3.1. Variations de x à partir des spectres EELS en fonction de la pression d'argon utilisée lors du dépôt de molybdène.

Nous allons donc appliquer cette méthode de détermination du gradient de x à partir de l'énergie de plasmon aux deux couches minces CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} . Des images MET en section transverse de ces 2 échantillons sont présentés sur la Figure 89.

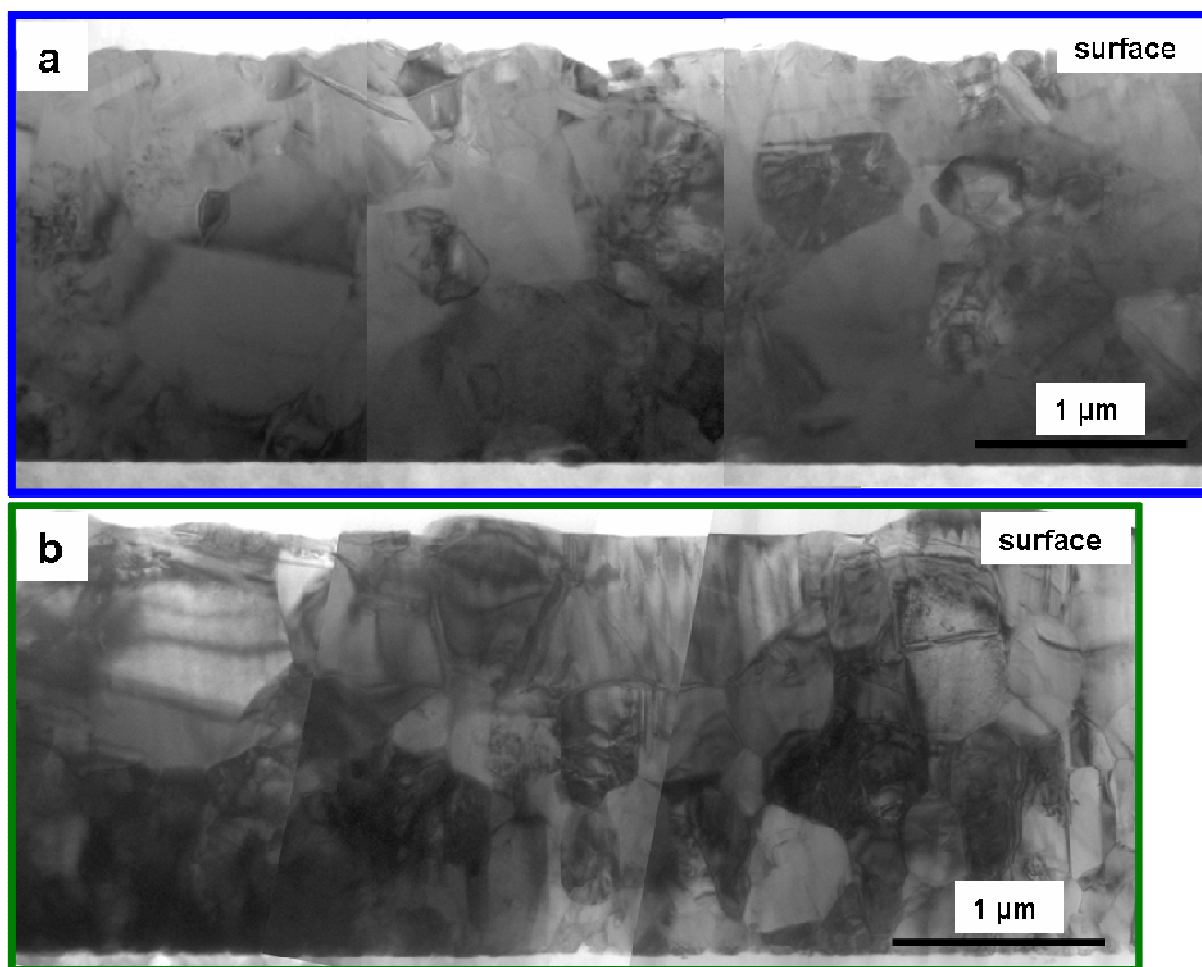


Figure 89 : images MET en section transverse des échantillons CIGSe/ Mo^{BP}_{IMN} (a) et CIGSe/ Mo^{HP}_{IMN} (b).

L'acquisition a été réalisée point par point depuis la surface du CIGSe vers l'interface avec le molybdène dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour les composés ayant servi de référence. Les valeurs des énergies de plasmon E_p ont également été obtenues avec un protocole d'affinement identique à celui utilisé pour les références. Les valeurs de x ont alors été calculées à partir de la droite de calibration (équation (20)). Le gradient de x de l'échantillon CIGSe / Mo^{HP}_{IMN} est présenté sur la Figure 90.

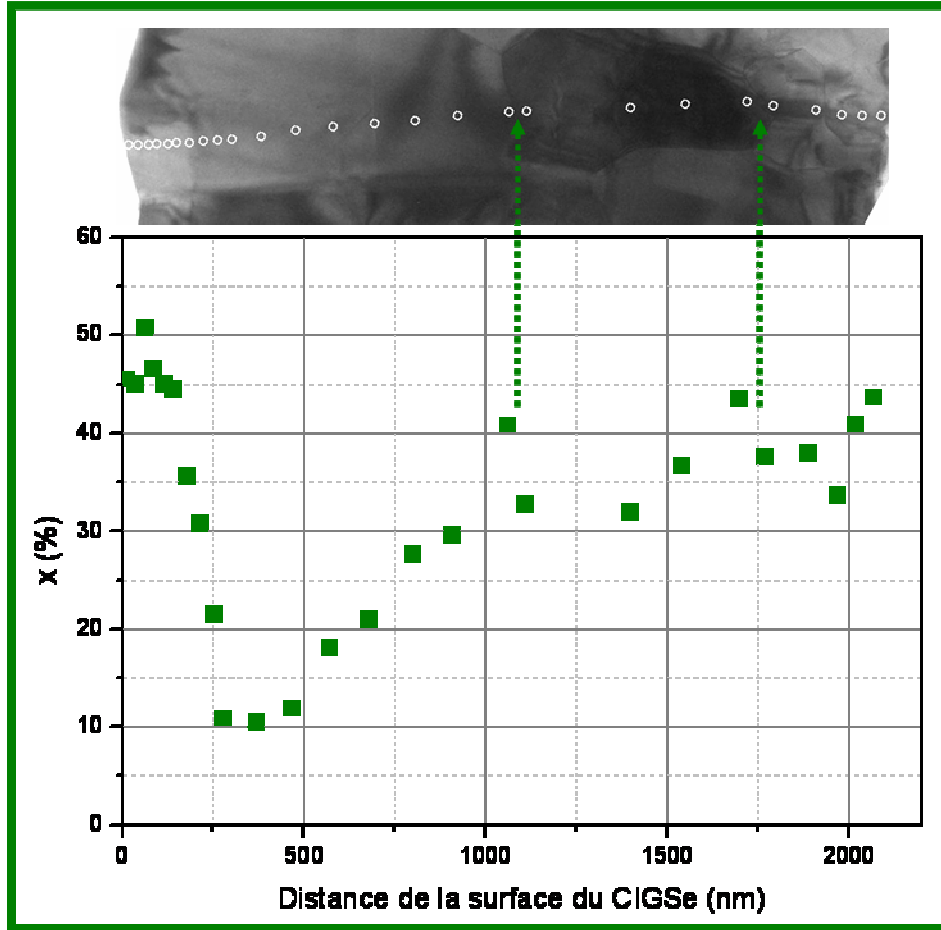


Figure 90 : profil de x de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} obtenu à partir des valeurs de E_p et de l'équation (20). En haut positions des analyses sur l'échantillon. Les flèches vertes marquent la position des joints de grain.

La valeur moyenne de x sur ce profil : 0,31 est en très bon accord avec la valeur cible : 0,30. On observe une baisse de x depuis l'interface avec le molybdène jusqu'à 300 nm de la surface avant une forte remontée à 50 nm puis une nouvelle baisse en surface. Hormis les changements du sens de variation du gradient près de la surface et à 300 nm de la surface, deux discontinuités au passage de joints de grains autour de 1,1 μm et 1,7 μm de profondeur sont clairement visibles et montrent que le gradient de x ne varie pas uniquement de façon monotone avec la profondeur mais dépend également des grains en présence. Cette variation de la composition aux joints de grains a été démontrée dans les couches CIGSe par sonde atomique tomographique [7].

Dans le cas du profil réalisé sur l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et présenté sur la Figure 91, la courbe semble suivre la même évolution que l'échantillon précédent. On note là encore la

présence de quelques points situés près de joints de grains avec des valeurs beaucoup plus élevées. Par contre la valeur moyenne de x (0,47) est nettement supérieure à celle attendue (0,30). L'écart entre les valeurs maximale (près de la surface) et minimale (autour de 300 nm de profondeur) de x est beaucoup plus faible pour cet échantillon (25 %) que pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} (40 %). Nous reviendrons sur cette différence dans le paragraphe 4.

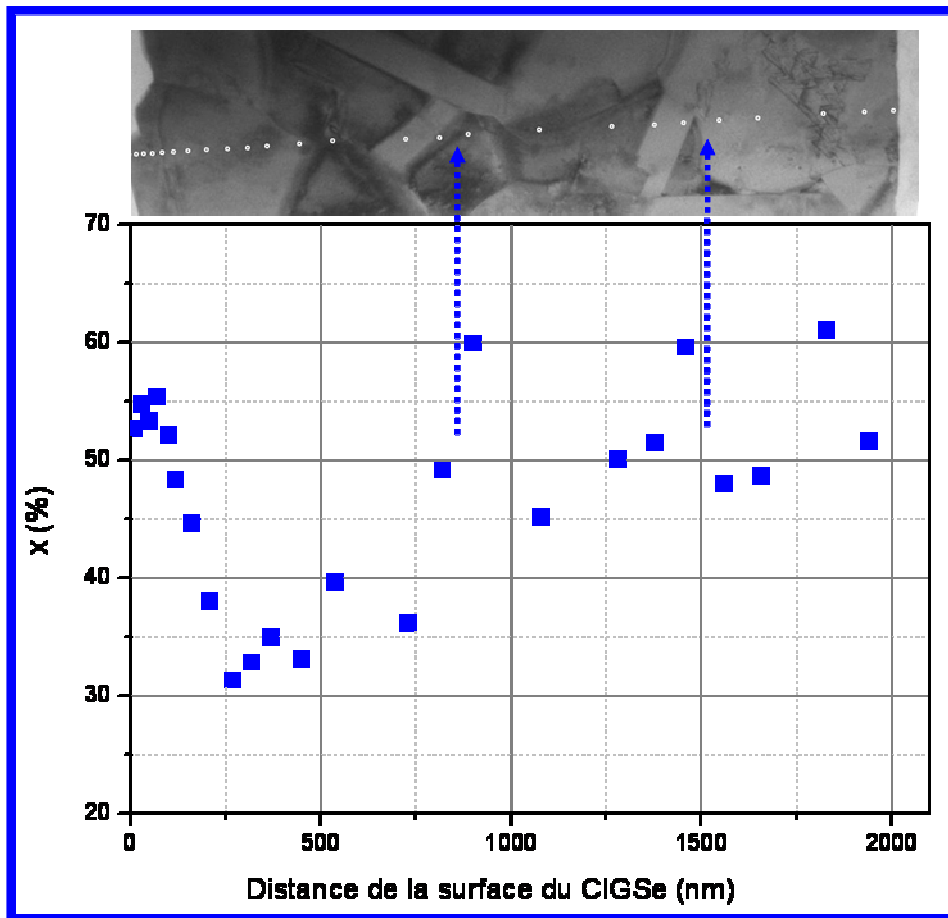


Figure 91 : profil de x de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} obtenu à partir des valeurs de E_p et de l'équation (20). En haut positions des analyses sur l'échantillon. Les flèches bleues marquent la position des joints de grain.

3.3.2. Comparaison avec d'autres techniques d'analyse

Afin de valider cette méthode, nous allons tout d'abord confronter les résultats précédents à ceux obtenus par MET-EDX sur les mêmes échantillons. Sur la Figure 92 est présenté un

exemple de profil des pourcentages atomiques en Cu, In, Ga et Se de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} obtenus par EDX. Deux profils de x pour chacun des échantillons ont été extraits des analyses EDX et superposés sur la Figure 93. On observe, pour chaque échantillon, une bonne superposition des 2 profils, même si les analyses ont été réalisées dans des régions différentes. La principale différence entre les 2 échantillons se situe dans la région proche de la surface, avec, à une cinquantaine de nanomètres de la surface dans les 2 cas, une valeur de x maximale, beaucoup plus élevée pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} (environ 0,55) que pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} (environ 0,40).

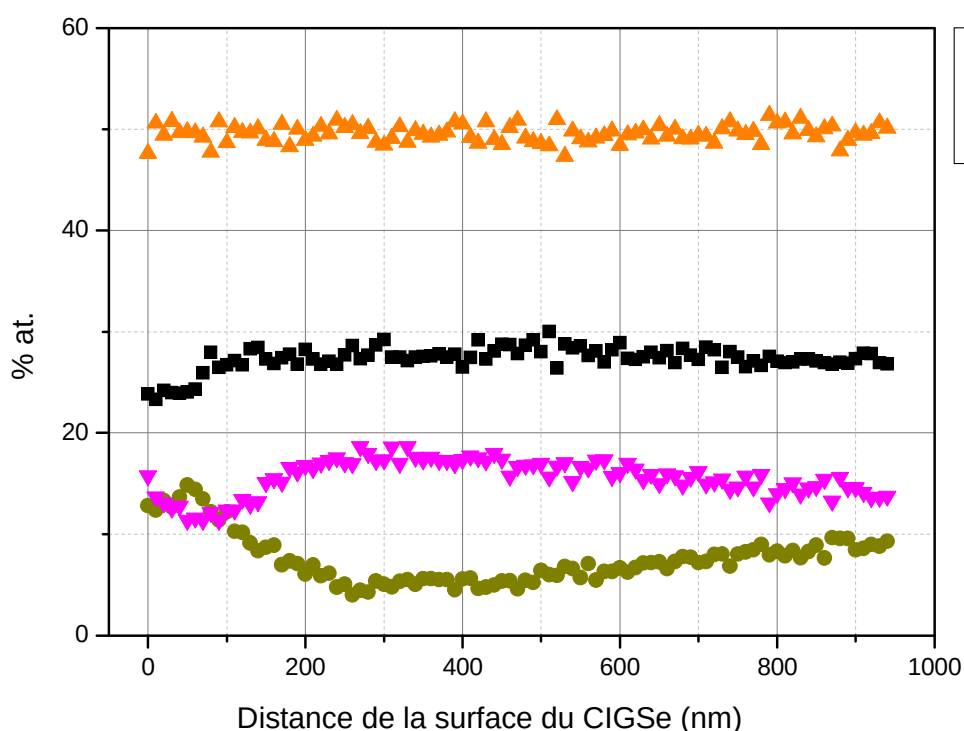


Figure 92 : profils des pourcentages atomiques l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} obtenus par MET-EDX

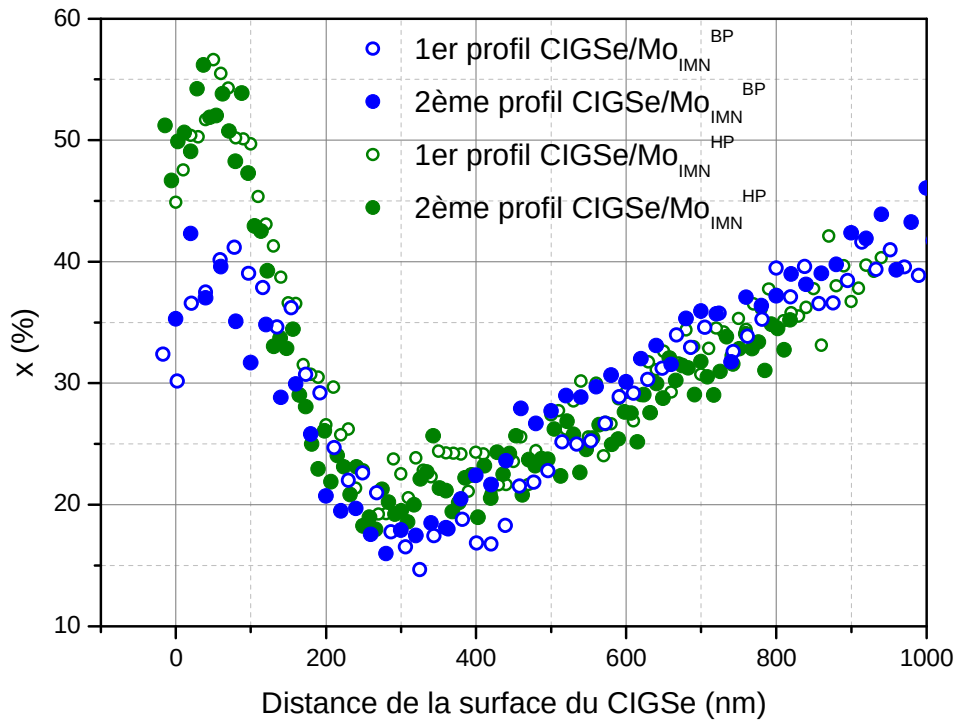


Figure 93 : profils de x des échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} (cercles et disques bleus) et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} (cercles et disques verts) à partir des analyses EDX

Des analyses SIMS ont été réalisées par Denis Mangin à l'Institut Jean Lamour de Nancy pour confirmer les conclusions obtenues par EDX. Afin de limiter les effets de la forte rugosité de surface sur les résultats d'analyse par SIMS, les échantillons ont été décollés par la procédure « lift-off » pour débiter l'érosion du CIGSe à l'interface avec le $MoSe_2$. Pour obtenir des résultats semi-quantitatifs, des couches minces de CIGSe sans gradient de concentration ont été déposées au laboratoire, analysées par MEB-EDX puis par SIMS afin d'extraire des facteurs de sensibilité relative utilisables avec nos échantillons avec gradient. La Figure 94 montre des profils de x obtenus par SIMS avec une tendance identique à celles obtenues par EDX, c'est-à-dire une valeur de x minimale à la même profondeur et une valeur de x maximale proche de la surface plus élevée pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} que pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} . Cependant ces valeurs maximales obtenues par SIMS sont toutes les deux plus faibles que celles obtenues par MET-EDX alors que les valeurs minimales sont identiques.

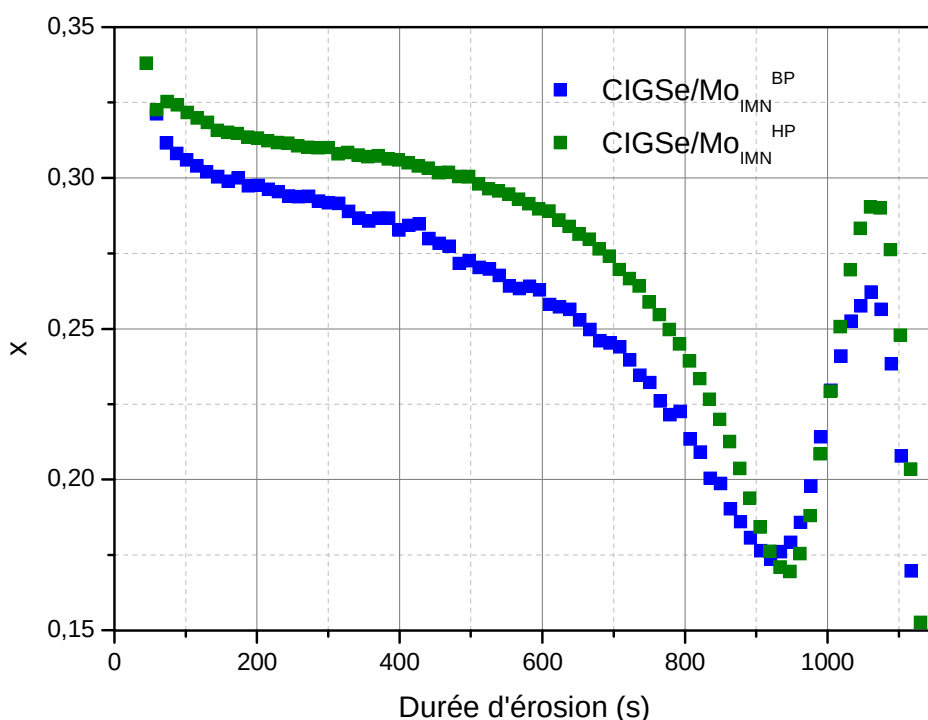


Figure 94 : profils de x des échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} (en bleu) et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} (en vert) à partir des analyses SIMS

Des profils de x obtenus par EDX ont été superposés avec ceux obtenus par EELS sur la Figure 95. Il existe un bon accord entre les profils obtenus par les deux techniques dans le cas de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} , même si la valeur du minimum de x est plus faible dans le cas de l'EELS. Par contre pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} , les valeurs obtenues par EELS sont toutes décalées de 15 % environ en x . Même s'il existe une différence importante entre ces 2 profils, l'écart entre la valeur maximale proche de la surface et la valeur minimale (autour de 300 nm) est proche (de l'ordre de 25 %).

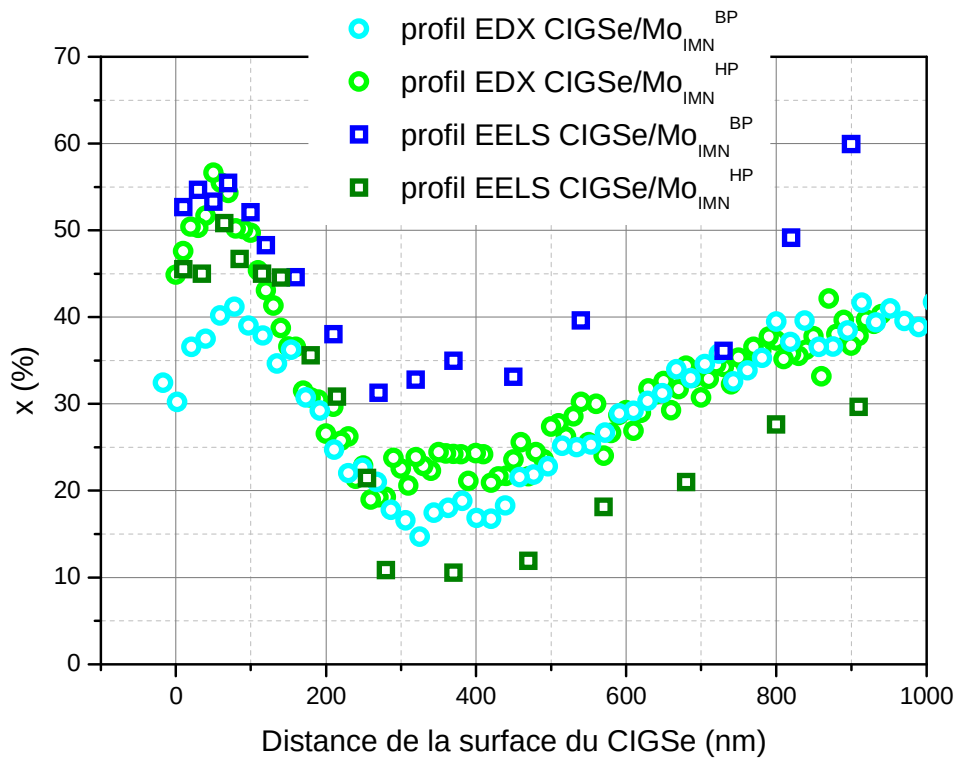


Figure 95 : profils de x obtenus à partir des analyses EDX (cercles) et EELS (carrés) des échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} (en bleu) et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} (en vert)

4. Discussion et conclusion partielle

4.1. Variation de x et E_g dans le CIGSe en fonction de la couche de molybdène

A partir des profils de x obtenus par EDX, EELS et SIMS, il est possible de mesurer la valeur de x la plus élevée près de la surface (x_{max}) ainsi que la valeur de x la plus faible (x_{min}). En utilisant une valeur de y constante ($y=0.9$) l'équation (10) permet alors de déterminer les largeurs de bande interdite correspondantes ($E_{g_{min}}$ et $E_{g_{max}}$). Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 12.

Technique d'analyse	CIGSe / Mo_{IMN}^{BP}					CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}				
	x_{min} (%)	x_{max} (%)	E_{gmin} (eV)	E_{gmax} (eV)	ΔE_g (eV)	x_{min} (%)	x_{max} (%)	E_{gmin} (eV)	E_{gmax} (eV)	ΔE_g (eV)
EDX	15	41	1.15	1.31	0.16	19	57	1.18	1.40	0.22
EELS	31	55	1.25	1.39	0.14	11	51	1.13	1.37	0.24
SIMS	17	26	1.17	1.22	0.05	17	29	1.17	1.24	0.07

Tableau 12 : valeurs de x minimale et maximale extraites des profils de x obtenues par différentes techniques d'analyse, et largeurs de bande interdite correspondantes (pour les échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP})

Même si les valeurs obtenues avec le SIMS sont beaucoup plus faibles que celles obtenues avec les deux autres techniques (EELS et EDX), dans tous les cas les écarts ΔE_g entre les valeurs maximale et minimale de E_g sont plus élevées pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} que pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} .

La méthodologie de détermination de la largeur de bande interdite à partir de l'énergie de plasmon a donc été validée, tout au moins en valeurs relatives. Cette technique, appliquée ici à 1 dimension, pourrait bien sûr l'être à 2 dimensions pour fournir des cartographies de largeur de bande interdite de couches CIGSe.

4.2. Relation entre le profil de x et les caractéristiques électriques

4.2.1. Gradient de x et barrière électronique

Dans [6], Chirila et al. ont synthétisé des couches minces de CIGSe avec des compositions globales proches mais des profils en x plus ou moins marqués. Deux de leurs échantillons ont des valeurs de $x_{max}-x_{min}$ très proches de celles obtenues par EELS ou EDX dans nos échantillons. Leur échantillon avec $x_{max}-x_{min} = 0,38$ présente une barrière au transport des électrons contrairement à l'échantillon pour lequel $x_{max}-x_{min} = 0,25$. Les courbes $J(V,T)$ qu'ils ont simulées avec le programme SCAPS présentent une bonne corrélation avec leurs courbes expérimentales en ne faisant varier que le gradient de x, tous les autres paramètres étant

maintenus constants. Ceci permet d'envisager un lien direct entre le phénomène de blocage des électrons et un gradient de x trop marqué (c'est-à-dire une valeur de $x_{\max}-x_{\min}$ trop élevée).

4.2.2. Origines électroniques de la baisse de V_{oc}

Lorsque E_g augmente, les valeurs expérimentales de V_{oc} s'écartent de la relation linéaire qui existe entre ces deux paramètres pour les faibles largeurs de bande interdite [1]. Ceci a été également vérifié par Chantana *et al.* [5] pour la variation de V_{oc} en fonction de la valeur de x près de la surface (valeur moyenne des 100 premiers nms). Quand $x > 0,37$, la relation entre V_{oc} et x n'est plus linéaire.

Heath *et al.* ont identifié, dans le cas d'échantillons avec des profils uniformes, un niveau de défauts à 0,8 eV du maximum de la bande de valence, cette valeur étant indépendante du rapport x (pour $0 \leq x \leq 0,8$) et de la présence de joints de grains [20]. Cette valeur a été confirmée par Sakurai *et al.* pour $0,38 \leq x \leq 0,70$ sur des échantillons déposés par procédé « 3-stage » [33]. Les calculs théoriques de Huang *et al.* [22] vont dans le même sens : ils ont montré que le niveau d'énergie du défaut d'antisite (In_{Cu} ou Ga_{Cu}) varie lentement de façon monotone de 0.86 eV pour le composé $CuInSe_2$ à 1.07 eV pour $CuGaSe_2$ au dessus du maximum de la bande de valence alors que la largeur de bande interdite augmente beaucoup plus de 1.08 eV à 1.69 eV.

Lorsque x augmente, ce niveau de défauts devient plus profond et se rapproche du milieu de la bande interdite. A fort taux de Ga, les électrons piégés dans ce niveau d'énergie seront moins facilement réémis et la recombinaison avec un trou sera plus probable. Ceci est illustré sur la Figure 96.

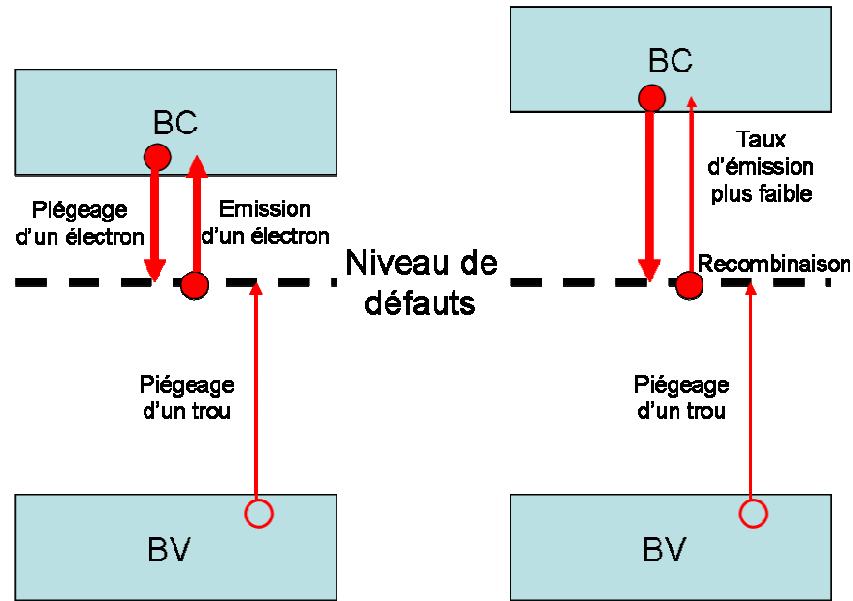


Figure 96 : représentation schématique des bandes d'énergie près de la surface du CIGSe (à gauche : CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} , à droite : CIGSe / Mo_{IMN}^{HP})

4.2.3. Origines microstructurales

Hanna *et al.* [17] ont démontré que l'évolution de la V_{oc} en fonction de la teneur en Ga était liée à la concentration de défauts dans l'échantillon massif. Les simulations de Bouchard *et al.* (dans le cas d'une couche de CIGSe monocristallin sur un substrat de GaAs) ont mis en évidence une baisse des caractéristiques électriques lorsque la densité de dislocations filantes augmente [3].

L'étude par MET de Dietrich *et al.* [10] a montré que la densité de dislocations dépend du gradient de x et que ces dislocations ne sont présentes que si la variation de la concentration de gallium en profondeur dépasse 13 % atomique/ μm . Ceci n'est valable que dans le cas de grains suffisamment larges, dans le cas contraire les contraintes peuvent être réduites dans les joints de grains.

4.3. Conclusion partielle

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier l'influence de la microstructure sur les performances photovoltaïques. Une méthode originale basée sur

la détermination du rapport In/Ga à partir des spectres EELS dans la région des pertes faibles a notamment été développée et appliquée à l'analyse de deux cellules avec des couches d'absorbeur déposées simultanément sur des substrats de molybdène ayant pour seule différence la pression d'argon lors de leur dépôt.

Il ressort de ces analyses que la principale différence entre les couches de CIGSe est le gradient du rapport $x = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ près de leur surface. Une valeur de x trop élevée en surface, elle-même liée à la différence de diffusion des éléments In et Ga pendant la croissance de la couche de CIGSe, entraîne une baisse de la *Voc*. Cette différence est à relier au chapitre 3 à savoir la quantité d'ions sodium en particulier, et d'alcalins en général, que va laisser diffuser le molybdène en fonction de la pression d'argon lors de son dépôt.

- [1] S. Hegedus A. Luque, editor. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Wiley, 2003.
- [2] D Abou-Ras, R Caballero, C-H Fischer, CA Kaufmann, I Lauermann, R Mainz, H Mönig, A Schöpke, C Stephan, C Streeck, et al. Comprehensive comparison of various techniques for the analysis of elemental distributions in thin films. *Microscopy and Microanalysis*, 17(05):728–751, 2011.
- [3] F Bouchard, AW Walker, Z Mi, and K Hinzer. Modeling a monocrystalline Cu(In,Ga)Se₂ single junction solar cell grown on a GaAs substrate. In *Photonics North 2013*, pages 891507–891507. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [4] R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, A. Grimm, I. Lauermann, T. Unold, R. Klenk, and H. W. Schock. Influence of Na on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on polyimide substrates at low temperature: Impact on the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface. *Applied Physics Letters*, 96(9), 2010.
- [5] J Chantana, T Watanabe, S Teraji, K Kawamura, and T Minemoto. Relationship between open-circuit voltage in Cu(In,Ga)Se₂ solar cell and peak position of (220/204) preferred orientation near its absorber surface. *Applied Physics Letters*, 103(22):223901, 2013.
- [6] Adrian Chirilă, Stephan Buecheler, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Christina Gretener, Alexander R Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Julian Perrenoud, Sieghard Seyrling, et al. Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films. *Nature Materials*, 10(11):857–861, 2011.
- [7] F. Couzinie-Devy, E. Cadel, N. Barreau, P. Pareige, and J. Kessler. Atom probe contribution to the characterisation of CIGSe grain boundaries. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, pages 001966–001971, 2011.
- [8] Jens Dietrich, Daniel Abou-Ras, Thorsten Rissom, Thomas Unold, H Schock, and Christian Boit. Compositional gradients in Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cells and their effects on structural defects. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 2(3):364–370, 2012.
- [9] Thorsten Dullweber, Uwe Rau, Miguel A Contreras, Rommel Noufi, and H-W Schock. Photogeneration and carrier recombination in graded gap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 47(12):2249–2254, 2000.
- [10] Ray F Egerton. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer, 2011.
- [11] Andrew M Gabor, John R Tuttle, Michael H Bode, Amy Franz, Andrew L Tennant, Miguel A Contreras, Rommel Noufi, D Garth Jensen, and Allen M Hermann. Band-gap

engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors. *Solar energy materials and solar cells*, 41:247–260, 1996.

[12] M.H. Gass, A.J. Papworth, T.J. Bullough, and P.R. Chalker. Elemental mapping using the Ga 3d and In 4d transitions in the ϵ_2 absorption spectra derived from EELS. *Ultramicroscopy*, 101(2-4):257 – 264, 2004.

[13] M Gloeckler and JR Sites. Band-gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(11):1891–1894, 2005.

[14] L. Gu, V. B. Ozdol, W. Sigle, C. T. Koch, V. Srot, and P. A. van Aken. Correlating the structural, chemical, and optical properties at nanometer resolution. *Journal of Applied Physics*, 107(1):013501, 2010.

[15] Lin Gu, Vesna Srot, Wilfried Sigle, Christoph Koch, Peter van Aken, Ferdinand Scholz, Sarad B. Thapa, Christoph Kirchner, Michael Jetter, and Manfred Rühle. Band-gap measurements of direct and indirect semiconductors using monochromated electrons. *Phys. Rev. B*, 75:195214, May 2007.

[16] Sung-Ho Han, Falah S. Hasoon, Joel W. Pankow, Allen M. Hermann, and Dean H. Levi. Effect of Cu deficiency on the optical bowing of chalcopyrite CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. *Applied Physics Letters*, 87(15), 2005.

[17] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H.W. Schock. Open circuit voltage limitations in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin-film solar cells - Dependence on alloy composition. *Physica status solidi (a)*, 179(1):R7–R8, 2000.

[18] F.S Hasoon, Y Yan, H Althani, K.M Jones, H.R Moutinho, J Alleman, M.M Al-Jassim, and R Noufi. Microstructural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films used in high-efficiency devices. *Thin Solid Films*, 387(1-2):1 – 5, 2001. Proceedings of Symposium N on Thin Film Photovoltaic materials of the E-MRS Spring Conference.

[19] Peter Hawkes. Future directions in high-resolution electron microscopy: Novel optical components and techniques. *Comptes Rendus Physique*, 15(2-3):110 – 118, 2014. Seeing and measuring with electrons: Transmission Electron Microscopy today and tomorrow.

[20] JT Heath, JD Cohen, WN Shafarman, DX Liao, and AA Rockett. Effect of Ga content on defect states in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic devices. *Applied physics letters*, 80(24):4540–4542, 2002.

[21] B. Freitag H. Soltau A. Niculae M. Rohde H.S. von Harrach, P. Dona. An integrated multiple silicon drift detector system for transmission electron microscopes. *Journal of Physics: Conference Series 241 (2010) 012015*, 2010.

- [22] Bing Huang, Shiyu Chen, H-X Deng, L-W Wang, Miguel A Contreras, Rommel Noufi, and S-H Wei. Origin of reduced efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with high Ga concentration: alloy solubility versus intrinsic defects.
- [23] JEOL. Centurio: Eds 1sr pour cartographies élémentaires atomique ultrarapide.
- [24] Chun-Sheng Jiang, F. S. Hasoon, H. R. Moutinho, H. A. Al-Thani, M. J. Romero, and M. M. Al-Jassim. Direct evidence of a buried homojunction in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Applied Physics Letters*, 82(1):127–129, 2003.
- [25] Debora Keller, Stephan Buecheler, Patrick Reinhard, Fabian Pianezzi, Darius Pohl, Alexander Surrey, Bernd Rellinghaus, Rolf Erni, and Ayodhya N Tiwari. Local band gap measurements by VEELS of thin film solar cells. *Microscopy and Microanalysis*, pages 1–8, 2014.
- [26] X Kong, S Albert, A Bengoechea-Encabo, M A Sanchez-Garcia, E Calleja, and A Trampert. Plasmon excitation in electron energy-loss spectroscopy for determination of indium concentration in (In,Ga)N/GaN nanowires. *Nanotechnology*, 23(48):485701, 2012.
- [27] Zhang Li, Xue Yu-Ming, Xu Chuan-Ming, He Qing, Liu Fang Fang, Li Chang-Jian, and Sun Yun. Microstructural characterization of cu-poor Cu(In,Ga)Se₂ surface layer. *Thin Solid Films*, 520(7):2873 – 2877, 2012.
- [28] T. C. Lovejoy, Q. M. Ramasse, M. Falke, A. Kaeppel, R. Terborg, R. Zan, N. Dellby, and O. L. Krivanek. Single atom identification by energy dispersive x-ray spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 100(15):–, 2012.
- [29] O. Lundberg, M. Edoff, and L. Stolt. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481(0):520 – 525, 2005. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, EMRS 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24-28, 2004.
- [30] T. Maeda, T. Takeichi, and T. Wada. Systematic studies on electronic structures of CuInSe₂ and the other chalcopyrite related compounds by first principles calculations. *Physica status solidi (a)*, 203(11):2634–2638, 2006.
- [31] Shota Minoura, Keita Kodaera, Takuji Maekawa, Kenichi Miyazaki, Shigeru Niki, and Hiroyuki Fujiwara. Dielectric function of Cu(In,Ga)Se₂-based polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 113(6):063505–063505, 2013.
- [32] C. Rincón and J. González. Acoustic deformation potentials in chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 40:8552–8554, Oct 1989.

- [33] T Sakurai, H Uehigashi, MM Islam, T Miyazaki, S Ishizuka, K Sakurai, A Yamada, K Matsubara, S Niki, and K Akimoto. Temperature dependence of photocapacitance spectrum of CIGS thin-film solar cell. *Thin Solid Films*, 517(7):2403–2406, 2009.
- [34] AM Sanchez, R Beanland, AJ Papworth, PJ Goodhew, and MH Gass. Nanometer-scale strain measurements in semiconductors: An innovative approach using the plasmon peak in electron energy loss spectra. *Applied physics letters*, 88(5):051917, 2006.
- [35] Sebastian Schleussner, Uwe Zimmermann, Timo Wätjen, Klaus Leifer, and Marika Edoff. Effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar-cell absorbers produced by multi-stage coevaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(2):721 – 726, 2011.
- [36] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald and H. W. Schock. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, 73, 2902 (1993)
- [37] Susanne Siebentritt, Malgorzata Igalson, Clas Persson, and Stephan Lany. The electronic structure of chalcopyrites - bands, point defects and grain boundaries. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(6):390–410, 2010.
- [38] M. Souilah. *Étude cristallographique de semi-conducteurs CIGSe pour cellules photovoltaïques en couches minces*. PhD thesis 2009.
- [39] M. Souilah, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, S. Harel, and M. Evain. Structural investigation of the Cu₂Se-In₂Se₃-Ga₂Se₃ phase diagram, X-ray photoemission and optical properties of the Cu_{1-z}(In_{0.5}Ga_{0.5})_{1+z/3}Se₂ compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(10):2274–2280, 2010.
- [40] Kazu Suenaga. Elemental analysis down to the single atom with electron beams. *Comptes Rendus Physique*, 15(2-3):151 – 157, 2014. Seeing and measuring with electrons: Transmission Electron Microscopy today and tomorrow.
- [41] M. Tomassini. *Synthèse de couches minces de molybdène et application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ co-évaporé*. PhD thesis, 2013.
- [42] SuHuai Wei and Alex Zunger. Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. *Journal of Applied Physics*, 78(6):3846–3856, 1995.
- [43] Y. Yan, KM Jones, J. Abushama, M. Young, S. Asher, MM Al-Jassim, and R. Noufi. Microstructure of surface layers in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Applied physics letters*, 81:1008, 2002.
- [44] S. B. Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, and H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 57:9642–9656, Apr 1998.

- [45] Hanyue Zhao, Mukesh Kumar, and Clas Persson. Density functional theory study of ordered defect Cu(In,Ga)Se₂ compounds. *Physica status solidi (c)*, 9(7):1600–1603, 2012.

Chapitre 6

Influence des alcalins sur le gradient de Ga

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les caractéristiques photovoltaïques des cellules, dont la seule différence dans le procédé de dépôt est la pression d'argon utilisée pendant la croissance de la couche de molybdène, varient et sont liées au gradient In/Ga dans les couches de CIGSe. Dans notre procédé, la diffusion du sodium étant liée à la pression d'argon, il semble donc que ce gradient dépende, au moins en partie, de la quantité de sodium disponible pendant la croissance du CIGSe. Jusqu'à présent, dans ce manuscrit, nous n'avons parlé que du sodium ; or d'autres espèces ioniques comme le potassium peuvent également diffuser du verre sodo-calcique et doivent être également prises en compte. Dans ce chapitre, nous allons tenter de déterminer si des variations de teneur en ions alcalins (Na^+ et K^+) peuvent être à l'origine de différences structurales et si elles peuvent expliquer ces écarts de gradients.

1. Relation entre le gradient de Ga et la diffusion des alcalins (dans le cas d'alcalins disponibles pendant la croissance)

1.1. Diffusion de l'indium et du gallium

Lundberg *et al.* [12] ont expliqué l'interdiffusion In/Ga sur des bicouches $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaSe}_2$ déposées par coévaporation par leur migration via les sites lacunaires du réseau. Ils ont également montré qu'elle est favorisée en absence de sodium et que, dans leur cas, la diffusion de l'In dans la couche de CuGaSe_2 (pour un empilement $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaSe}_2/\text{substrat}$) est identique à celle du Ga dans la couche de CuInSe_2 (pour un empilement $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2/\text{substrat}$). Dans le cas du procédé « 3-stage », Gabor *et al.* [13] ont expliqué la diffusion préférentielle de l'In hors du composé $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ vers la couche de Cu_xSe pendant la 2^{ème} étape par la diminution de la contrainte dans le film (le rayon ionique de l'indium étant plus grand que celui du gallium).

La justification de la formation d'un gradient de Ga dans la couche de CIGSe peut être trouvée dans les récents calculs *ab-initio* de Witte *et al.* [18]. Ils ont déterminé les énergies des barrières de migration des défauts d'antisite $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ et $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$ via des lacunes de cuivre V_{Cu}^- . Alors que les valeurs calculées pour la migration d' $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ dans CuInSe_2 (1,08 eV) et $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$ dans CuGaSe_2 (1,14 eV) sont très proches, les énergies des barrières de migration d' $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ dans CuGaSe_2 (0,87 eV) et $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$ dans CuInSe_2 (1,41 eV) sont très différentes. Cette différence peut s'expliquer par les écarts entre les rayons ioniques de l'In et du Ga, et entre les paramètres de maille de CuGaSe_2 et CuInSe_2 . La configuration de transition pour le

déplacement d'un défaut d'antisite Ga_{Cu}^{2+} sur une lacune de cuivre (mécanisme $Ga_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$) dans $CuInSe_2$ est fortement distordue (Figure 97), contrairement à celle pour le mécanisme $In_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$ dans $CuGaSe_2$ qui est symétrique, favorable électrostatiquement et conduit à une plus faible barrière de migration.

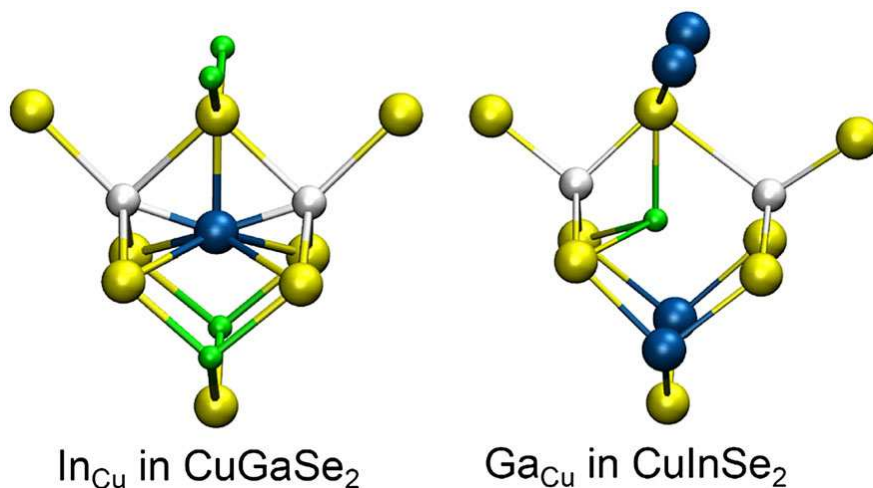


Figure 97 : Configurations de transition pour le mécanisme $In_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$ dans $CuGaSe_2$ et $Ga_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$ dans $CuInSe_2$ (en jaune : Se, en bleu : In, en vert : Ga, en blanc : lacunes de Cu, les atomes de cuivre ont été omis pour plus de clarté) (extrait de [18])

1.2. Influence du sodium sur le gradient In/Ga

En présence de sodium, le gradient de Ga est plus prononcé. Cet effet a été observé par Rudmann *et al.* [15] indépendamment de la méthode d'incorporation du sodium (verre sodocalcique, dépôt d'une couche de précurseur NaF avant la croissance de CIGSe, coévaporation de NaF) mais avec du sodium présent dès le début de la croissance du CIGSe. Ils ont également montré que le minimum de la teneur en Ga était atteint pour une épaisseur de CIGSe correspondant à la fin de la 2^{ème} étape du procédé « 3-stage ». Guttler *et al.* ont observé un gradient plus prononcé et décalé vers la couche de molybdène quand le sodium est fourni (par co-évaporation de NaF) pendant la 1^{ère} ou la 2^{ème} étape au lieu de la 3^{ème} étape [7]. Le gradient obtenu avec le NaF fourni pendant la 3^{ème} étape est identique à celui de l'échantillon sans sodium, hormis en surface où le gradient est plus élevé dans l'échantillon sans sodium (Figure 98).

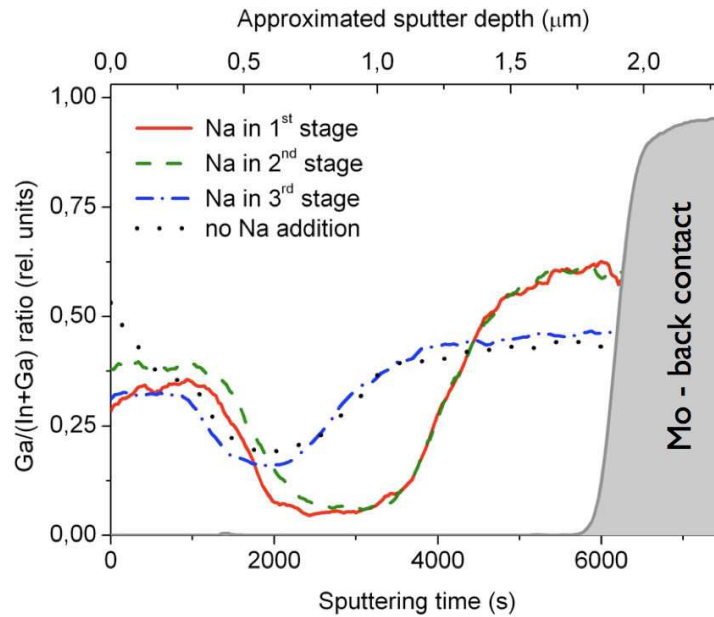


Figure 98 : profils SNMS du gradient Ga/(In+Ga) de couches de CIGSe sans sodium (en noir), ou avec du sodium co-évaporé pendant la 1ère (en rouge), la 2ème (en vert) ou la 3ème étape (en bleu) (extrait de [7]).

Il existe donc un lien entre le gradient de Ga, la teneur en sodium et le moment où il est présent pendant le dépôt de CIGSe.

1.3. Le potassium a-t-il le même effet ?

En 1997, Contreras *et al.* [3] ont comparé les effets de trois alcalins (fluorures de Na, K et Cs sous forme de couches minces de précurseurs) sur les conductivités électriques et les performances photovoltaïques de cellules CIGSe. Ils ont conclu que l'ion K^+ a un effet similaire mais plus faible que Na^+ alors que l'ion Cs^+ a peu d'effet à cause de son plus grand rayon ionique (Tableau 13). Pendant la croissance de la couche de CIGSe, les ions entrent en compétition pour se positionner sur les sites de cuivre. Les ions avec les tailles les plus proches du cuivre seront les plus favorisés.

Eléments	Cu	In	Ga	Se	Na	K	Cs
Charge	+1	+3	+3	-2	+1	+1	+1
Rayons ioniques (pm)	96	81	62	191	97	133	167

Tableau 13 : rayons ioniques des éléments composant le CIGSe et des alcalins Na, K et Cs

Dans [16], Rudmann fait remarquer que le K peut entraîner une surestimation de l'effet réellement produit par le Na si on ne prend en compte que le résultat global sans séparer les effets de chacun des ions.

Wuerz *et al.* [19] ont montré que la présence d'un taux de potassium important pendant le dépôt de CIGSe (provenant d'un substrat émaillé) limitait l'interdiffusion de l'In et du Ga, et donc augmentait le gradient de Ga.

Ishizuka *et al.* [8] ont observé que la teneur en K dans un film de CuGaSe_2 n'avait pas de corrélation directe avec celle du Na, ce qui leur suggère que les chemins de diffusion du sodium et du potassium sont indépendants.

2. Résultats expérimentaux

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le gradient est plus prononcé pour l'échantillon dans lequel les alcalins sont *a priori* les plus disponibles (si on relie cette disponibilité à la largeur intercolonnaire du film de molybdène). Nous allons maintenant déterminer les teneurs en alcalins dans les couches de CIGSe, puis tenter de localiser spatialement ces alcalins et d'évaluer leur influence sur la structure du CIGSe.

2.1. **Echantillons CIGSe / $\text{Mo}_{\text{IMN}}^{\text{BP}}$ et CIGSe / $\text{Mo}_{\text{IMN}}^{\text{HP}}$**

Des mesures SIMS ont été réalisées sur les deux échantillons CIGSe / $\text{Mo}_{\text{IMN}}^{\text{BP}}$ et CIGSe / $\text{Mo}_{\text{IMN}}^{\text{HP}}$ pour étudier l'influence de la pression d'argon utilisée lors du dépôt de la couche de molybdène sur la teneur en Na et en K dans la cellule complète. Les échantillons ont été décollés par la procédure « lift-off » pour débiter l'érosion du CIGSe à l'interface avec le MoSe_2 . Les profils d'intensité du Na et du K sont présentés sur la Figure 99. Les positions des

différentes couches ont été repérées grâce au signal du Cd et à celui du Zn. Dans le cas d'une cellule complète, la teneur en Na varie peu avec la pression d'argon. Quelques différences sont tout de même présentes :

- Dans les deux échantillons, le sodium est le plus présent dans la couche de CIGSe, près du contact arrière. Il y a cependant plus de sodium dans l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} que dans l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} . Ceci peut paraître contradictoire avec la plus faible largeur entre les colonnes de Mo de la couche Mo_{IMN}^{BP} et le modèle de diffusion du sodium à travers la phase intercolonnaire. Cependant des images MEB ont mis en évidence des différences de microstructure des deux couches CIGSe avec la présence de plus petits grains de CIGSe et donc d'une plus grande densité de joints de grains près du contact arrière dans l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} [35]. Or il a été montré que la teneur en sodium est la plus élevée dans les joints de grains de CIGSe [7]. La diffusion du sodium dans la cellule complète dépend donc non seulement de la microstructure de la couche de Mo mais aussi de celle de CIGSe elle-même.
- Il y a également un peu plus de sodium près de la surface du CIGSe et de celle de la couche d'oxyde de zinc dans l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} . Ceci pourrait être lié à l'accumulation du sodium près de la face arrière du CIGSe dans cet échantillon qui le rend plus disponible pendant le dépôt du reste de la cellule.

Les profils d'intensité du signal du potassium sont nettement différents de ceux du sodium :

- L'intensité du signal du K dans la couche de CIGSe est plus élevée (d'un facteur 10 environ) dans l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} que dans l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} .
- Il y a aussi une légère accumulation du potassium dans le CIGSe près du contact arrière, mais uniquement dans le cas de l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et beaucoup plus faiblement que pour le sodium. Ceci semble démontrer que, contrairement au sodium, le potassium ne s'accumule pas principalement aux joints de grains. Par contre pour l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} il semble s'accumuler aux $\frac{3}{4}$ de l'épaisseur de la couche de CIGSe.
- Contrairement au Na, le K s'accumule peu à la surface de la couche de ZnO:Al.

Les profils d'intensité du Ga et du Cd ont été ajoutés à ceux du Na et du K sur la Figure 100. La profondeur affichée correspond à une zone s'étendant de la moitié de la couche de CIGSe environ jusqu'à la surface de la cellule complète. Les profils ont été normalisés sur cette zone.

On observe très clairement, dans la couche de CIGSe, l'accumulation du K avant le minimum de concentration en gallium dans l'échantillon présentant le gradient le plus prononcé (CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}). Cette accumulation a également été observée par Jackson *et al.* [9]. Près de l'interface CIGSe/CdS, le profil du sodium suit celui du gallium avec un maximum légèrement avant l'interface, alors que le profil du potassium est sensiblement décalé et montre une accumulation du potassium plutôt à l'interface.

Nous avons étudié ces deux échantillons par MET au niveau de ces zones d'intérêt (proche du minimum de concentration en gallium et près de l'interface CIGSe/CdS). Aucune différence structurale significative n'a été observée. Des analyses EELS ont également été tentées pour localiser cette « bosse » de potassium dans l'échantillon CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} , malheureusement sans succès. Ceci peut s'expliquer par trois limitations :

- le seuil M du potassium est à une énergie (18 eV) proche de l'énergie de plasmon et son seuil L à une énergie (294 eV) dans le signal du seuil K du carbone (qui est la plupart du temps présent sous forme de contamination),
- sa concentration est probablement inférieure à la limite de détection de nos moyens d'analyse,
- certaines étapes de préparation des échantillons pour l'observation par MET sont susceptibles de diminuer les teneurs en alcalins. En effet même si l'épaisseur de la section transverse est de l'ordre de la dizaine de microns à la fin de l'amincissement mécanique, les alcalins présents à la surface de la lame mince sont probablement dissouts dans l'eau pendant le polissage mécanique. Il peut également y avoir une érosion préférentielle des zones plus concentrées en alcalins lors de l'amincissement ionique.

Il semble donc très difficile de localiser par MET les zones riches en alcalins avec les conditions de synthèse de cellules classiques. Par contre on peut espérer observer une signature de leur présence en synthétisant des échantillons avec des concentrations en alcalins nettement plus élevées.

En ce qui concerne les teneurs en alcalins dans les deux échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} , la principale différence est la plus forte concentration en K dans l'échantillon dont la couche de molybdène possède la plus grande largeur

intercolonnaire : $\text{CIGSe} / \text{Mo}_{\text{IMN}}^{\text{HP}}$. Dans cet échantillon qui présente le gradient en gallium le plus prononcé, il faut noter également un accroissement de la teneur en K lorsque la concentration en gallium atteint son minimum.

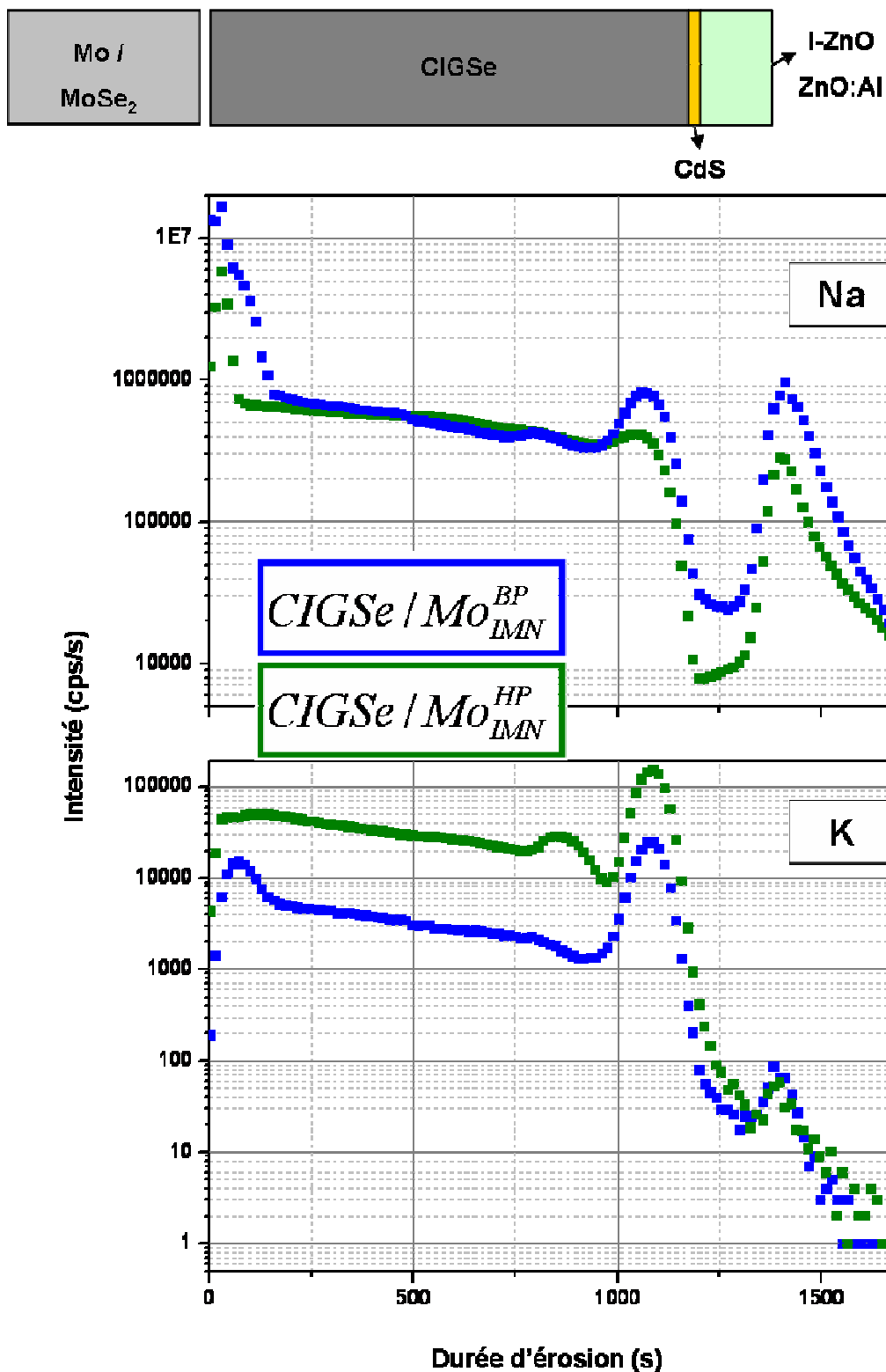


Figure 99 : Profils SIMS des intensités en Na et K des échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}. En haut représentation schématique des cellules permettant de repérer les positions approximatives des couches sur les profils SIMS.

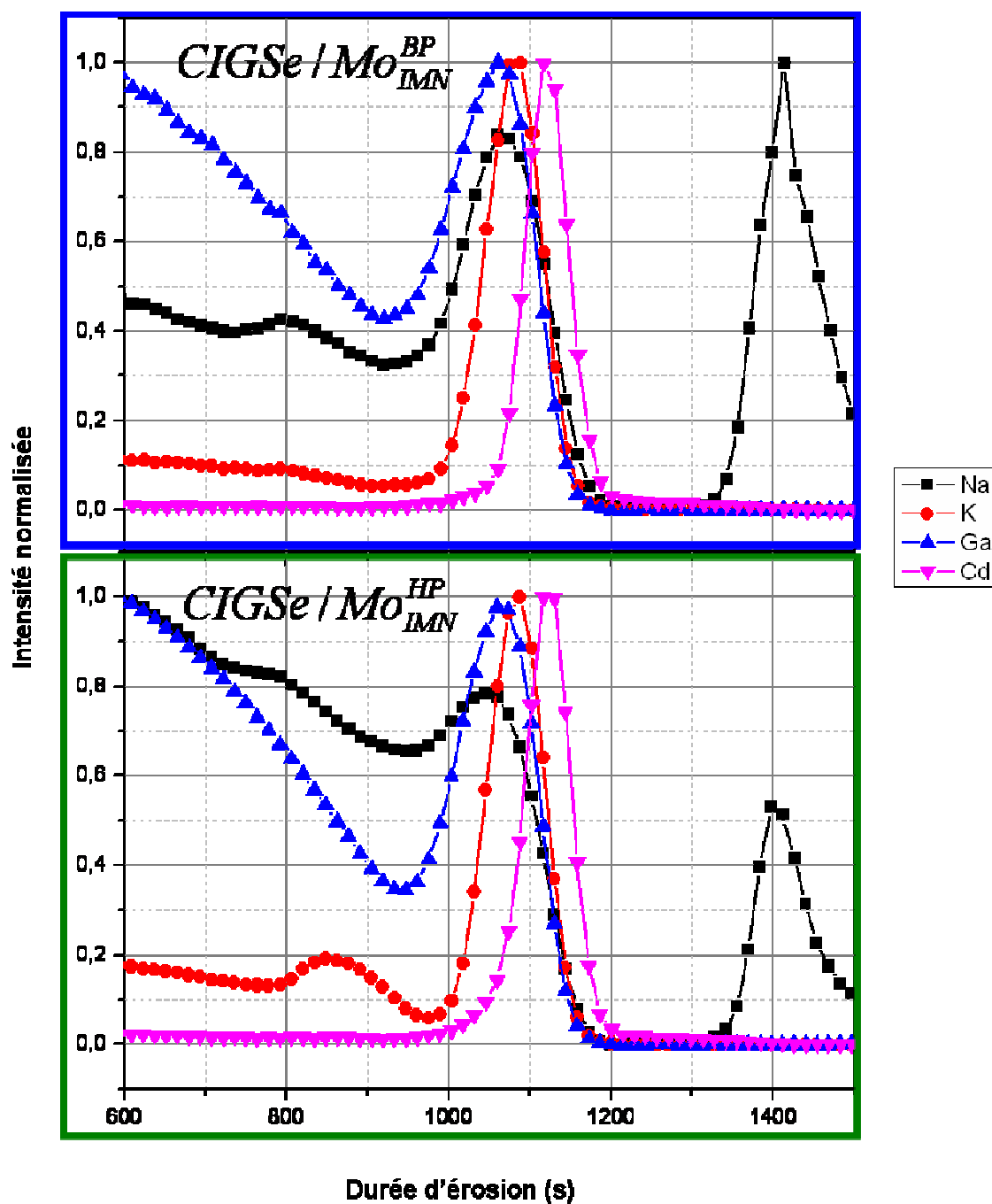


Figure 100 : Profils SIMS (depuis le milieu des couches de CIGSe jusqu'à la surface) des intensités en Na, K, Ga et Cd des échantillons $CIGSe / Mo_{IMN}^{BP}$ et $CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}$.

2.2. Echantillon avec une forte teneur en K

La majorité des échantillons analysés au cours de cette thèse a été déposée dans des conditions similaires, la seule variable étant la pression d'argon lors du dépôt du molybdène. Un des échantillons analysés par SIMS a présenté une teneur en potassium dans la couche du CIGSe qu'on pourrait qualifier d'« anormale ». En effet au lieu d'avoir une baisse linéaire de l'intensité du signal de K depuis la couche de molybdène vers la couche de CdS comme pour les autres échantillons, l'évolution du signal est plutôt parabolique (Figure 101) avec une teneur en potassium plus élevée dans la couche de CIGSe que dans les autres échantillons. Nous avons donc étudié cet échantillon par MET ; nous l'appellerons dans la suite CIGSe^K.

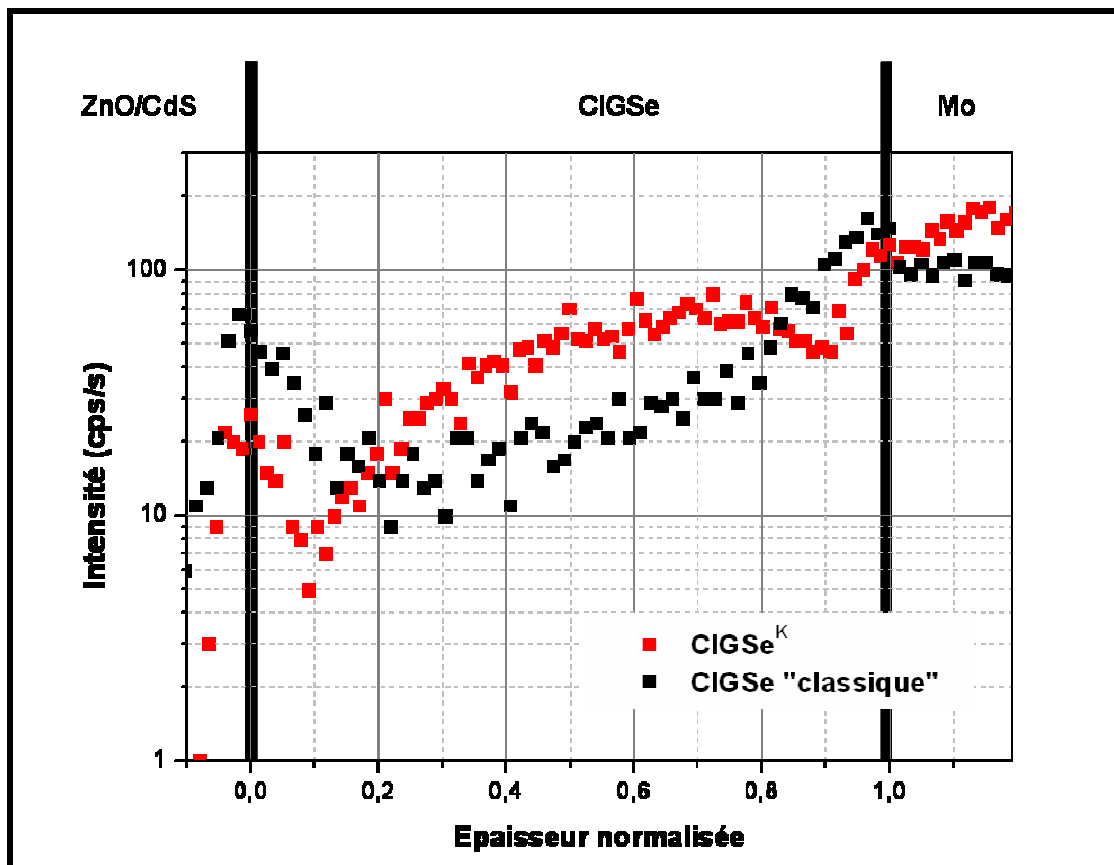


Figure 101 : Profils SIMS des intensités en K de l'échantillon CIGSe^K présentant un profil en potassium singulier et d'un échantillon présentant un profil « classique ».

2.2.1. Etude par MET

L'échantillon CIGSe^K a été préparé en section transverse (Figure 102). On observe dans la couche de CIGSe la présence de zones plus claires relativement grandes (de l'ordre de la centaine de nanomètres) pouvant être localisées à plus de 500 nm de la couche de CdS.

Les images à plus fort grandissement de ces zones montrent qu'elles peuvent être constituées de vide et de matière (Figure 103). L'analyse EDX y a mis en évidence la présence de Cd et de S. Il y a alors deux possibilités : soit le CdS a diffusé depuis la surface jusqu'à cette profondeur à travers le CIGSe (Chirila *et al.* [2] ont montré, dans le cas de potassium introduit après le dépôt de CIGSe sous forme de KF, que le potassium facilite la diffusion du Cd par la formation de défauts d'antisite Cd_{Cu}), soit ces cavités font partie de crevasses présentes depuis l'interface avec le CdS mais qui ne se propagent pas perpendiculairement à la surface. Il n'est cependant pas possible, à partir de nos analyses, de dire laquelle de ces deux hypothèses est la plus probable.

D'autres zones claires sont quant à elles constituées uniquement de matière (sans vide). La Figure 104 présente des images d'un grain de CIGSe en bord duquel des zones claires sont présentes. Le cliché de diffraction électronique (Figure 104 b) montre que ce grain de CIGSe contient plusieurs macles de type $\Sigma 3$ (plan de macle (112) avec rotation de 60° autour de la rangée [221]). L'image HRTEM (Figure 104 d) montre que la zone claire, dans laquelle l'analyse EDX a confirmé la présence de Cd et de S, est cristallisée. Le CdS peut cristalliser dans une structure cubique, hexagonale ou polytype (succession de régions de structures cubique et hexagonale) [11]. Les FFT réalisées sur cette zone claire et sur le grain de CIGSe voisin permettent de tirer les conclusions suivantes :

- la zone claire a une structure cristalline correspondant au CdS cubique,
- un maillage est présent dans cette zone avec le plan de macle $(\bar{1}\bar{1}1)$ et les relations d'orientation $[110]//[011]$,
- une relation d'épitaxie existe entre le CdS et le CIGSe avec les relations suivantes :

$$(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{CdS}} // (112)_{\text{CIGSe}} \text{ et } [110]_{\text{CdS}} // [\bar{0}\bar{2}1]_{\text{CIGSe}}$$

Un autre type de morphologie a été observé dans la couche de CIGSe : des structures triangulaires de quelques nanomètres à la dizaine de nanomètres (Figure 105). Ce genre de structures peut être le résultat de la coalescence de lacunes et des vitesses d'interdiffusion d'éléments différentes : c'est le mécanisme Kirkendall. Ces morphologies ont été étudiées

dans le CIGSe par Lei *et al.* [21]. Nous nous sommes interrogés sur la possibilité d'une plus forte teneur en potassium dans ces pseudo-cavités. Les analyses EDX et EELS n'ont pas permis de mettre en évidence cette hypothèse. Aucune différence structurale n'a également pu être caractérisée.

Dans le prochain paragraphe, nous allons présenter les résultats obtenus avec un appareil de caractérisation permettant de mieux étudier ces structures en raison de leur échelle nanométrique et de la faible teneur en K qu'elles peuvent potentiellement contenir. Cet appareil est la sonde atomique tomographique.

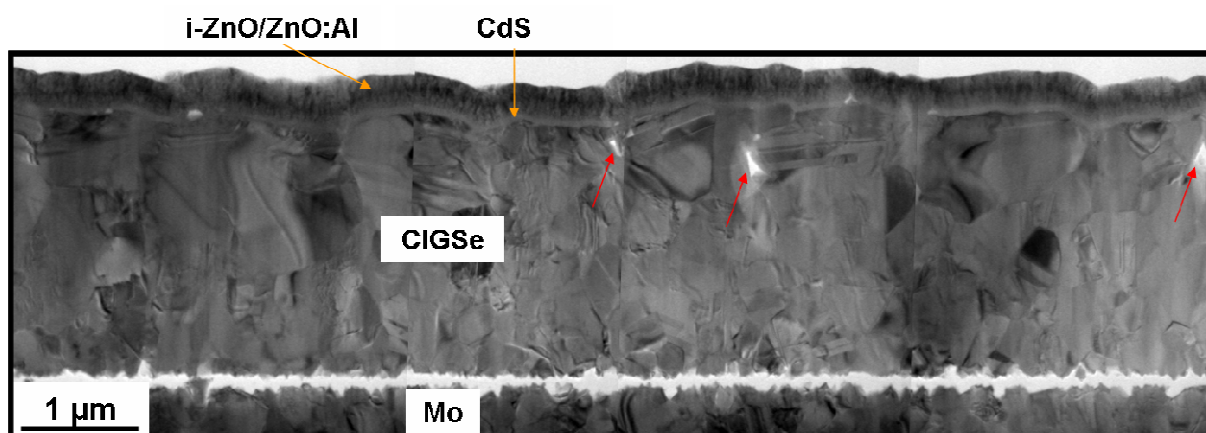


Figure 102 : Image MET en section transverse de l'échantillon CIGSe^K. Les flèches rouges montrent les cavités présentes dans la couche de CIGSe.

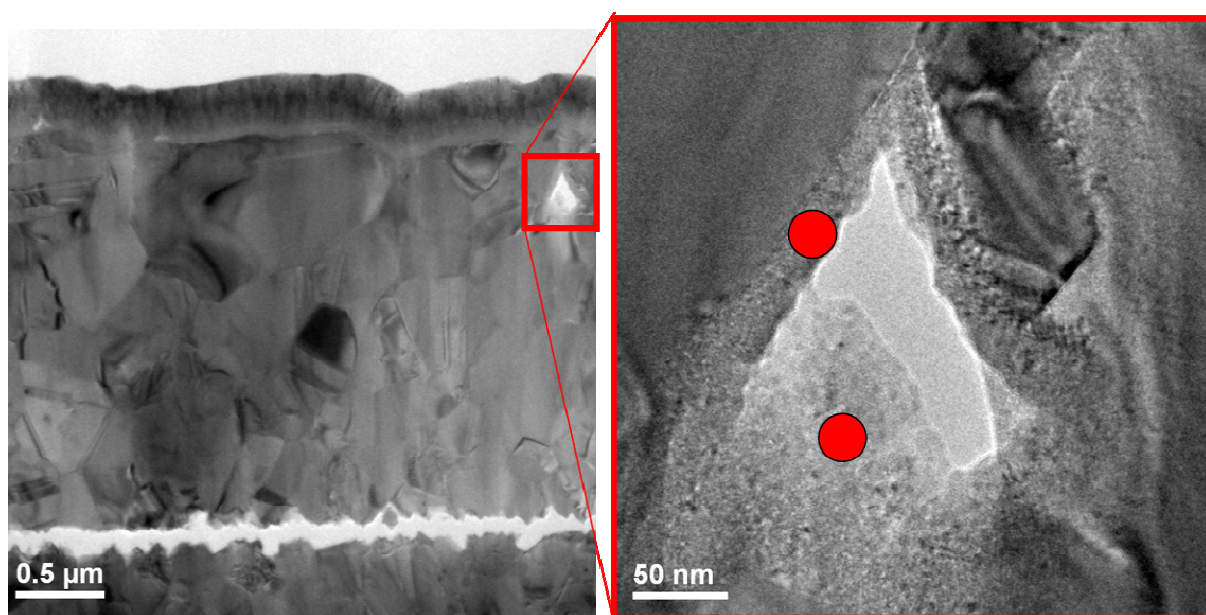


Figure 103 : Images MET d'une cavité de l'échantillon CIGSe^K. Les disques rouges sont les surfaces qui ont été analysées par EDX.

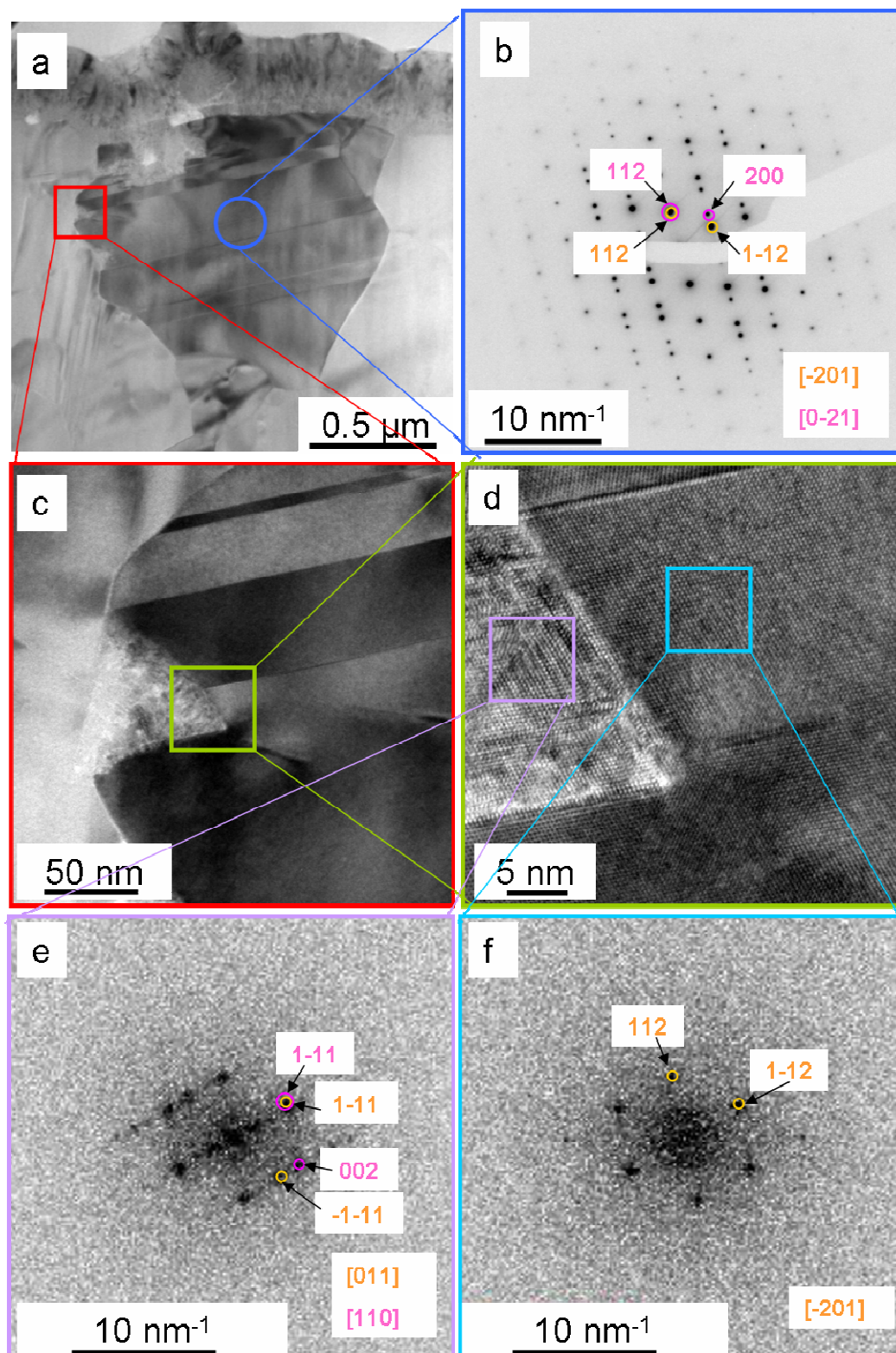


Figure 104 : Images MET de l'échantillon CIGSe^K présentant des zones claires, à faible (a et c) et fort grandissement (d). Cliché de diffraction électronique d'un grain de CIGSe présentant une macle (b). FFT dans la zone claire (e) et dans le grain de CIGSe voisin (f)

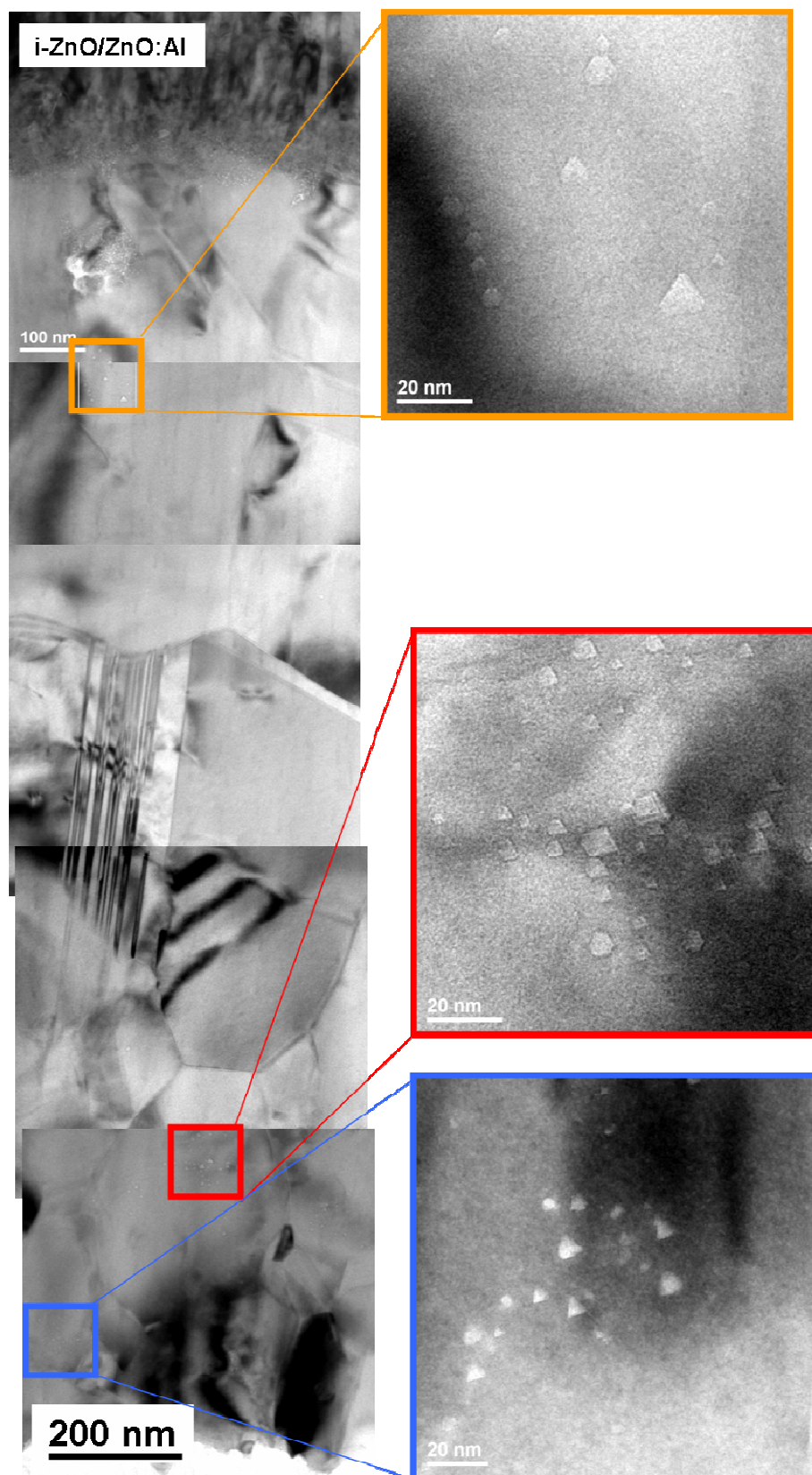


Figure 105 : Images MET de l'échantillon CIGSe^K présentant des « cavités » du type Kirkendall à différentes profondeurs dans la couche de CIGSe

2.2.2.

Etude par sonde atomique tomographique

Le principe de la sonde atomique tomographique est basé sur l'évaporation par effet de champ d'un échantillon. Pour cela l'échantillon à évaporer est préparé sous forme de pointe de rayon de courbure inférieur à 50 nm par faisceau d'ions focalisés (« Focused Ion Beam » : FIB). La pointe est ensuite placée dans une enceinte sous ultravide et à basse température puis portée à un potentiel induisant un champ électrique légèrement inférieur à son champ d'évaporation. Dans le cas d'une sonde atomique tomographique assistée par laser, une impulsion laser fournit l'énergie nécessaire à l'ionisation des atomes de la pointe et donc à leur évaporation (Figure 106). Les ions évaporés sont identifiés par spectrométrie de masse à temps de vol avec un détecteur sensible à leur position d'origine, permettant d'avoir une reconstruction tridimensionnelle de la pointe avec la nature des atomes qui la constituent.

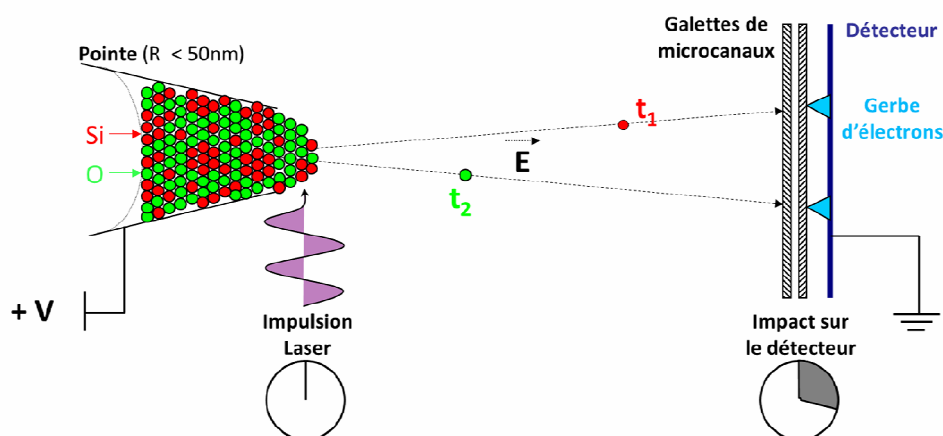


Figure 106 : Principe de fonctionnement de la sonde LA-WATAP. Les atomes de la pointe sont ionisés par un potentiel positif et des impulsions laser puis accélérés par le champ électrique vers un détecteur sensible en position. Le temps de vol est mesuré entre l'impulsion laser et l'impact sur le détecteur (extrait de [14])

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus par Emmanuel Cadel du Groupe de Physique des Matériaux à Rouen sur une sonde atomique tomographique assistée par laser Cameca (« Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe » : LA-WATAP), à une température de 50 K, une longueur d'onde laser de 515 nm, une puissance laser de 0.6 mW et une fréquence d'impulsions de 100 kHz.

Le même échantillon que celui observé par MET ($\text{CuGaInSe}^{\text{K}}$) a été caractérisé par LA-WATAP. Les reconstructions en 3 dimensions des principaux éléments (Cu, In, Ga, Se) ainsi que celles des alcalins (Na et K) sont présentées sur la Figure 107. Le volume de CuGaInSe analysé est $42 \times 42 \times 89 \text{ nm}^3$ et chaque point représente un atome qui a été détecté. Deux joints de grains

sont présents dans ce volume. Les reconstructions des principaux éléments montrent la présence d'une surdensité d'atomes au niveau des joints de grains. Ceci est dû à un artéfact de la technique : l'effet de grandissement local dû à la variation locale du champ d'évaporation aux joints de grains. Les reconstructions 3D des alcalins montrent que la teneur en sodium est nettement plus élevée aux joints de grains que dans les grains eux mêmes, alors que le potassium est en plus également présent de façon significative sous la forme de clusters. Les profils de concentration à travers un joint de grains mettent en évidence, dans une zone confinée à 1-2 nm autour du joint de grain, une forte accumulation du sodium (2,5 % at.), une faible accumulation du K (0,2 % at.) ainsi qu'une déplétion en Cu (21 % at.). Les concentrations en alcalins aux joints de grains sont en accord avec celles trouvées dans [5] (Na : 3,5 % at., K : 0,3 % at.). Il faut noter l'absence d'anticorrélation des concentrations en Cu et en In généralement observée aux joints de grains par sonde atomique ([5], [4], [7]). Ceci pourrait s'expliquer par la forte teneur en Na qui limite la formation des défauts In_{Cu} en se positionnant sur les lacunes de Cu.

La Figure 108 présente une reconstruction 3D d'un grand volume ($48 \times 48 \times 187 \text{ nm}^3$) dans laquelle les clusters de K sont clairement visibles, ainsi qu'une reconstruction de faible volume ($4 \times 4 \times 35 \text{ nm}^3$) centrée autour de deux d'entre eux. Leur taille est du même ordre de grandeur que certaines des structures observées par MET dans la Figure 105. Ces clusters pourraient donc être identifiés comme des « pseudo-cavités de Kirkendall ». Les profils de concentration montrent que le K s'accumule dans ces clusters avec une concentration de 2,5 % at. environ. Le sodium en est absent et l'anticorrélation Cu-In y est vérifiée avec une baisse de la concentration en Cu et une augmentation de celle en In.

Dans le cas d'une couche de CIGSe avec une forte teneur en K, celui-ci est principalement localisé dans des clusters de quelques nanomètres, alors que le Na, bien que présent en faible teneur dans les grains, ségrège uniquement aux joints de grains. Cette étude a montré la complémentarité entre les deux techniques de caractérisation par MET et LA-WATAP : la MET a permis d'observer et de localiser des structures nanométriques sur une large surface d'échantillon mais pas d'obtenir leur composition élémentaire, alors que la sonde atomique, technique dans laquelle les volumes analysés sont relativement faibles, a permis de déterminer les concentrations en alcalins, bien que présents en faible concentration.

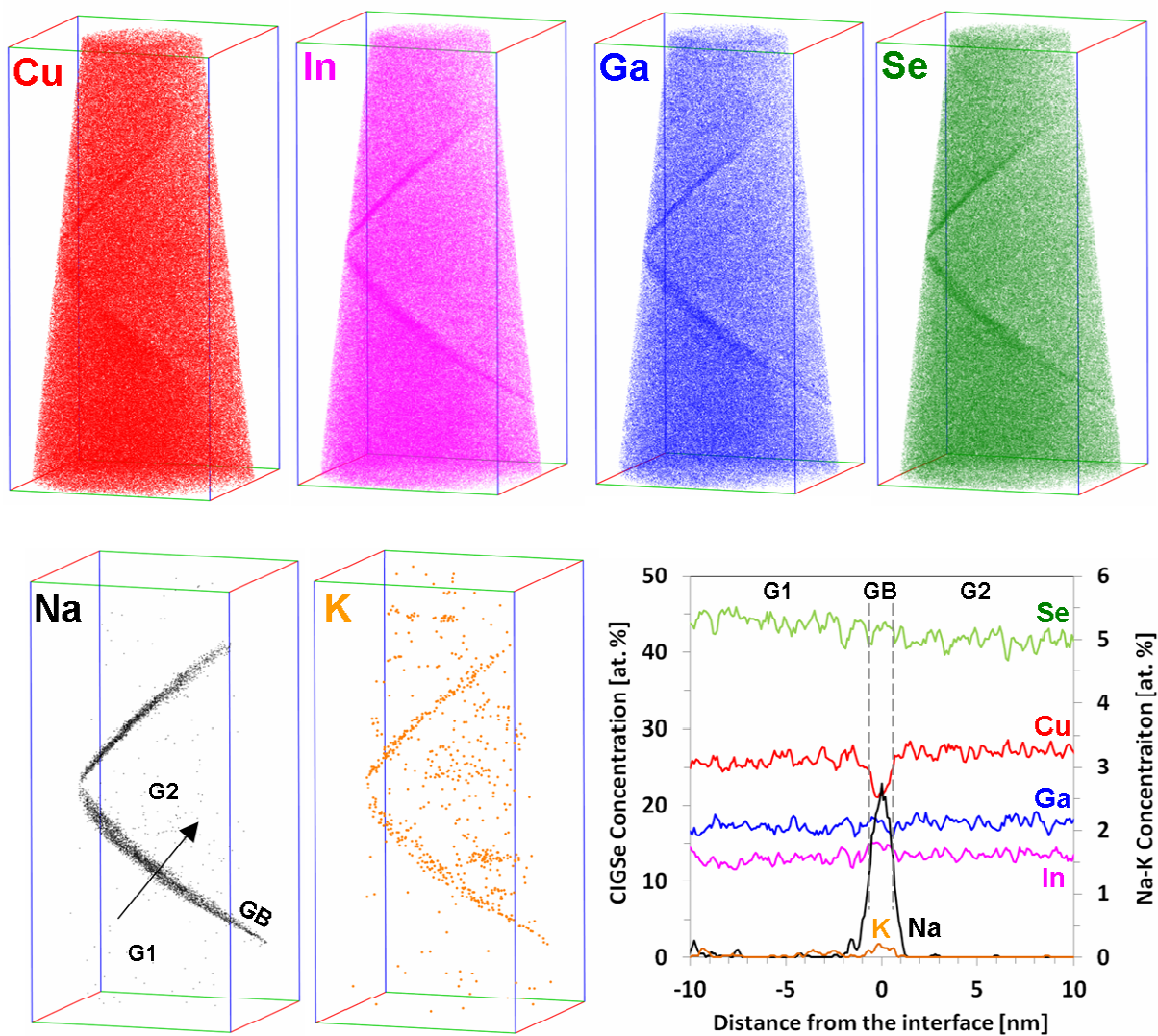


Figure 107 : reconstructions atomiques en 3 dimensions de l'échantillon CIGSe^K obtenues en sonde atomique (volume analysé : 42 x 42 x 89 nm³) et profils de concentrations atomiques à travers le joint de grains GB visible sur la reconstruction des atomes de Na entre deux grains G1 et G2.

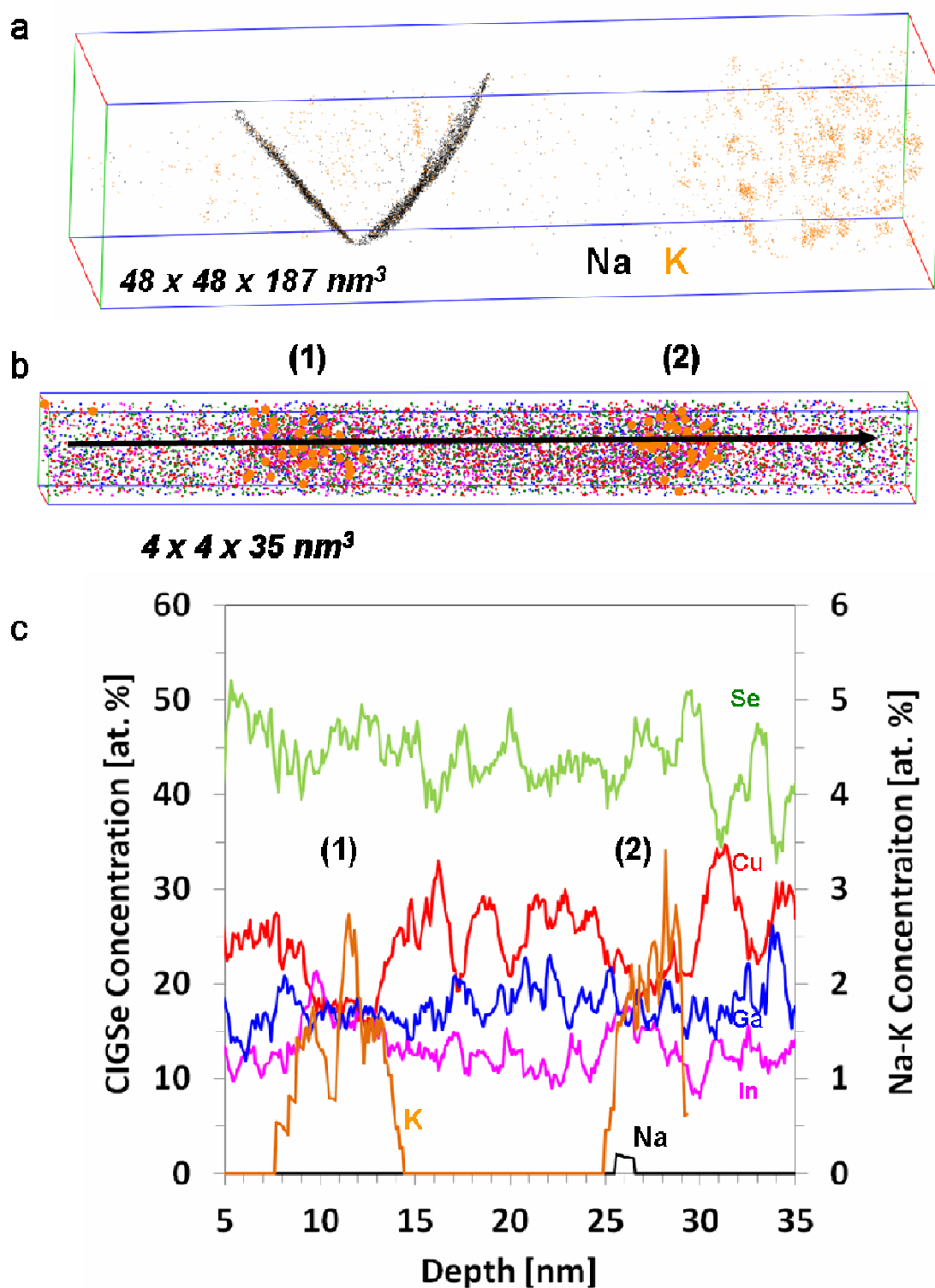


Figure 108: (a) reconstruction atomique (Na et K) en 3 dimensions de l'échantillon CIGSe^{K} obtenue en sonde atomique (volume analysé : $48 \times 48 \times 187 \text{ nm}^3$), (b) reconstructions 3D autour de deux clusters (volume analysé : $4 \times 4 \times 35 \text{ nm}^3$) de tous les éléments avec le même code couleur que les profils de concentrations atomiques en (c). Les numéros (1) et (2) servent à localiser les deux clusters.

3. Discussion et conclusion partielle

La principale différence entre les échantillons CIGSe / Mo_{IMN}^{BP} et CIGSe / Mo_{IMN}^{HP} en terme de teneur en alcalins est une accumulation en potassium juste avant le minimum de Ga pour l'échantillon ayant le gradient de Ga le plus prononcé (CIGSe / Mo_{IMN}^{HP}). Cette accumulation localisée à l'épaisseur de la couche correspondant à la fin de 2^{ème} étape/début de 3^{ème} étape du procédé « 3-stage » semble donc entraîner un gradient plus important près de la surface de la couche de CIGSe. La diffusion du potassium pendant la croissance de la couche de CIGSe paraît plus sensible que le sodium à la largeur intercolonnaire de la couche de molybdène, peut-être à cause de son plus grand rayon ionique.

L'étude menée en parallèle par MET et LA-WATAP sur un échantillon ayant une forte teneur en potassium a montré qu'il peut s'accumuler légèrement aux joints de grains et surtout dans des structures triangulaires (pseudo-cavités de Kirkendall) de quelques nanomètres alors que le sodium a tendance à s'accumuler majoritairement aux joints de grains et sur les défauts à 1 dimension. Les profils de concentration aux joints de grains ont montré une très forte teneur en Na, une baisse de celle en Cu et une stabilité de celle en In. Dans le cas des clusters où la teneur en K augmente fortement et le Na est absent, la concentration en Cu diminue alors que celle en In augmente. Ceci tendrait à montrer que les ions Na^+ et K^+ n'occupent pas les mêmes sites dans la structure CIGSe : alors qu'en présence de Na la diffusion de l'In via les sites lacunaires est limitée par les défauts du type Na_{Cu} , en présence de K, le sodium semble absent et les lacunes de Cu sont occupées par l'In et non pas par un défaut hypothétique K_{Cu} . Il faut noter que si les défauts K_{Cu} sont nommés dans [5], leur énergie de formation n'a jamais été calculée [13] et donc leur existence n'est pas vérifiée. Avec le K, la diffusion de l'In via les sites lacunaires de cuivre est donc favorisée et par conséquent le gradient de Ga accentué.

L'hypothèse de la présence du K qui s'oppose à celle du Na semble contradictoire avec le fait que ces deux atomes n'occuperaient pas les mêmes sites et nécessite donc d'être vérifiée expérimentalement. La vérification par les techniques locales que sont la MET et la LA-WATAP semble compromise : pour la microscopie, à cause de la difficulté de la préparation des échantillons et le faible teneur en alcalins, pour la sonde atomique, à

cause de sa résolution latérale trop faible pour déterminer l'environnement d'un atome. Des techniques comme l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine structure) devraient permettre de déterminer l'environnement local des atomes de K dans la structure du CIGSe et d'aider à la compréhension de phénomènes plus macroscopiques à l'échelle de la cellule.

- [1] Daniel Abou-Ras, Sebastian S. Schmidt, Raquel Caballero, Thomas Unold, Hans-Werner Schock, Christoph T. Koch, Bernhard Schaffer, Miroslava Schaffer, Pyuck-Pa Choi, and Oana Cojocaru-Mirédin. Confined and chemically flexible grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. *Advanced Energy Materials*, 2(8):992–998, 2012.
- [2] Adrian Chirilă, Patrick Reinhard, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Alexander R Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Debora Keller, Christina Gretener, Harald Hagendorfer, et al. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. *Nature materials*, 12(12):1107–1111, 2013.
- [3] Miguel A Contreras, B Egaas, P Dippo, J Webb, J Granata, K Ramanathan, S Asher, A Swartzlander, and R Noufi. On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1997, Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE*, pages 359–362. IEEE, 1997.
- [4] F Couzinie-Devy, E Cadel, N Barreau, L Arzel, and P Pareige. Atom probe study of Cu-poor to Cu-rich transition during Cu(In,Ga)Se₂ growth. *Applied Physics Letters*, 99(23):232108, 2011.
- [5] F. Couzinie-Devy, E. Cadel, N. Barreau, P. Pareige, and J. Kessler. Atom probe contribution to the characterisation of CIGSe grain boundaries. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, pages 001966–001971, 2011.
- [6] Andrew M Gabor, John R Tuttle, Michael H Bode, Amy Franz, Andrew L Tennant, Miguel A Contreras, Rommel Noufi, D Garth Jensen, and Allen M Hermann. Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors. *Solar energy materials and solar cells*, 41:247–260, 1996.
- [7] D Guttler, A Chirila, S Seyrling, P Blosch, S Buecheler, X Fontané, V Izquierdo-Roca, L Calvo-Barrio, A Pérez-Rodríguez, JR Morante, et al. Influence of NaF incorporation during Cu(In,Ga)Se₂ growth on microstructure and photovoltaic performance. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, pages 003420–003424. IEEE, 2010.
- [8] Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Paul J Fons, Hajime Shibata, and Shigeru Niki. Structural tuning of wide-gap chalcopyrite CuGaSe₂ thin films and highly efficient solar cells: differences from narrow-gap Cu(In,Ga)Se₂. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014.
- [9] Philip Jackson, Roland Würz, Uwe Rau, Julian Mattheis, Matthias Kurth, Thomas Schlötzer, Gerhard Bilger, and Jürgen H Werner. High quality baseline for high efficiency

Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(6):507–519, 2007.

[10] C. Lei, A. Rockett, I. M. Robertson, W. N. Shafarman, and M. Beck. Void formation and surface energies in Cu(In,Ga)Se₂. *Journal of Applied Physics*, 100(7), 2006.

[11] Daniel Lincot, Bandombele Mokili, Michel Froment, Robert Cortès, Marie Claude Bernard, Catherine Witz, and Jacques Lafait. Phase transition and related phenomena in chemically deposited polycrystalline cadmium sulfide thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(12):2174–2181, 1997.

[12] O. Lundberg, J. Lu, A. Rockett, M. Edoff, and L. Stolt. Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9-10):1499 – 1504, 2003. 13th International Conference on Ternary and Multinary Compounds.

[13] Fabian Hans Pianezzi. *Electronic transport and doping mechanisms in Cu (In, Ga) Se₂, thin film solar cells*. PhD thesis, Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 21812, 2014, 2014.

[14] Manuel Roussel. *Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques*. PhD thesis, Université de Rouen, 2012.

[15] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.-J. Haug, H. Zogg, and A.N. Tiwari. Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 431-432(0):37 – 40, 2003. Proceedings of Symposium B, Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, E-MRS Spring Meeting.

[16] Dominik Rudmann. Effects of sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells. *DISS. ET*, (15576), 2004.

[17] M. Tomassini. *Synthèse de couches minces de molybdène et application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ co-évaporé*. PhD thesis, 2013.

[18] Wolfram Witte, Daniel Abou-Ras, Karsten Albe, Gottfried H Bauer, Frank Bertram, Christian Boit, Rudolf Brüggemann, Jürgen Christen, Jens Dietrich, Axel Eicke, et al. Gallium gradients in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014.

[19] R Wuerz, A Eicke, F Kessler, S Paetel, S Efimenko, and C Schlegel. CIGS thin-film solar cells and modules on enamelled steel substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100:132–137, 2012.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'utiliser des techniques d'analyses liées à la microscopie électronique en transmission (MET) pour aider à la compréhension de certaines caractéristiques macroscopiques des cellules à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe) synthétisées au laboratoire.

Un premier travail a consisté à caractériser la couche mince de molybdène, obtenue par pulvérisation cathodique magnétron, qui sert de contact électrique arrière à la cellule. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) associée à la MET a permis de montrer qu'elle est constituée de colonnes cristallisées de Mo métallique séparées par une phase amorphe d'oxydes de Mo (MoO_3 et/ou Na_2MoO_4) qui se forme principalement à partir de l'eau et de l'oxygène résiduels présents dans le bâti de dépôt. La largeur intercolonnaire augmente avec la pression d'argon utilisée pendant le dépôt de cette couche. La diffusion des ions alcalins ayant lieu principalement dans la phase oxydée, leur disponibilité pendant la croissance de la couche de CIGSe est donc ajustable par un paramètre physique simple : la pression d'argon.

Avant d'atteindre la couche de CIGSe, les ions alcalins doivent traverser la couche de MoSe_2 qui se forme spontanément lorsque la couche de Mo est soumise à une vapeur de Se. L'orientation des feuillets de la structure lamellaire de MoSe_2 et l'épaisseur de la couche a été caractérisée en fonction de différents paramètres (largeur intercolonnaire de la couche de Mo, rapport atomique $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$, sélénisation sans dépôt de CIGSe). Même si la généralisation des résultats obtenus en fonction de certains paramètres est difficile, nous avons montré que les caractéristiques de la couche de MoSe_2 restent semblables dans des conditions de dépôts de cellules au laboratoire classiques (pression d'argon de dépôt de Mo : 2 à 15 mTorr, procédé de dépôt de la couche de CIGSe : « 3-stage »). La présence de Ga dans la couche de MoSe_2 a également été mise en évidence et des relations de croissance cristalline entre les couches de Mo, de MoSe_2 et de CIGSe ont été déterminées.

Tous les autres paramètres utilisés lors du dépôt des différentes couches étant maintenus constants, la seule modification de la largeur intercolonnaire dans la couche de Mo entraîne des variations des caractéristiques électriques des cellules. Nous avons étudié deux cellules, l'une avec une faible et l'autre avec une grande largeur entre les colonnes de Mo, la seconde présentant une tension de circuit ouvert (V_{oc}) nettement plus faible que la première. Ceci montre qu'une disponibilité trop élevée des alcalins pendant la croissance de la couche de CIGSe peut limiter les performances photovoltaïques de la cellule. La principale différence « matériau » entre les deux cellules est la variation du gradient In/Ga dans la couche de CIGSe. Celui-ci a été déterminé avec une méthode inédite dans le domaine du CIGSe à partir

de la position du pic plasmon mesurée par EELS, méthode qui a été confrontée à d'autres techniques d'analyse. La cellule ayant la V_{oc} la plus faible est celle dont le gradient est le plus élevé près de la surface de CIGSe ; c'est aussi celle pour laquelle le potassium présente la teneur la plus élevée dans la couche de CIGSe avec également une accumulation de K dans la zone où le rapport $[Ga]/([In]+[Ga])$ est le plus faible. La combinaison d'analyses par sonde atomique tomographique (TAP) et MET réalisées sur un échantillon avec une forte teneur en alcalins ont montré que le Na et le K s'accumulent dans des zones différentes (défauts 1D et 2D pour Na, « pseudo-cavités de Kirkendall » pour K). Tout cela laisse supposer que les chemins de diffusion et les sites d'occupations de Na^+ et K^+ sont différents et qu'il est nécessaire de les déterminer, notamment puisque les récents records de conversion ont été obtenus grâce à l'ajout de fluorure de potassium ([2], [4]).

Le MET est un outil puissant qui, grâce à ses multiples techniques associées, permet de fournir des informations sur la microstructure et la chimie des défauts, des interfaces et des jonctions dans les cellules solaires en couches minces [7]. Dans cette thèse, nous avons utilisé l'imagerie, la diffraction électronique et les spectroscopies EELS et EDX. D'autres techniques comme la cathodoluminescence (CL) et le courant induit par faisceau d'électrons (EBIC) peuvent fournir des informations électroniques supplémentaires sur les matériaux des cellules solaires pour la compréhension de leurs performances. Des systèmes MET intégrés avec les possibilités qu'offrent l'EELS, l'EDX, la CL, et l'EBIC vont donc jouer un rôle encore plus important dans la recherche sur les matériaux photovoltaïques, car de tels systèmes permettent de cartographier les informations structurales, chimiques, électriques, optiques et électroniques au même endroit. La combinaison de ces techniques a déjà été exploitée et peut être trouvée par exemple dans [3] où la CL a permis de localiser les sites de recombinaison non-radiative aux joints de grains dans CIGSe, ou dans [5] où l'EBIC et la CL ont été utilisés pour caractériser des cellules à base de CdTe.

Quelles que soient les performances du microscope et de ses techniques associées, l'expérimentateur sera toujours avant tout confronté à la question délicate de la représentativité du volume de la zone analysée par rapport à l'objet macroscopique qu'est la cellule solaire. Ce point est primordial si on veut espérer relier certaines caractéristiques « matériau » caractérisées par MET aux performances photovoltaïques des cellules. Il faudrait pour cela pouvoir synthétiser des échantillons homogènes avec un seul paramètre matériau variable (gradient In/Ga ou teneur en Na ou teneur en K ou densité de joints de grains...) afin de décorréler les effets que chacun peut entraîner sur les caractéristiques électriques.

Cependant les cellules ayant un bon rendement sont tellement complexes que la variation d'un paramètre unique n'est pas envisageable puisqu'elle implique souvent la variation d'autres paramètres (comme on l'a vu par exemple pour la teneur en alcalins et le gradient In/Ga). Une possibilité serait de travailler sur des échantillons modèles [28]. Cependant il est dans ce cas impossible de relier les résultats obtenus à des caractéristiques électriques de cellules.

Malgré ce problème de représentativité, l'analyse d'un échantillon préparé en pointe avec un faisceau d'ions focalisés (FIB) par MET puis par TAP est très prometteuse [2]. Elle permettrait en effet d'obtenir non seulement les informations évoquées précédemment mais également de localiser dans un même volume les éléments en faible teneur comme les alcalins, éléments qui semblent être une des principales clés de l'amélioration des rendements photovoltaïques des cellules CIGSe.

On assiste aujourd'hui à la mise en œuvre de nouveaux concepts pour les cellules solaires. Les cellules solaires ultrafines à base d'absorbeur de CIGSe nanométrique nécessitent l'utilisation de stratégie photonique faisant intervenir des nanoparticules métalliques pour l'effet plasmon et la nanostructuration des couches pour former des réseaux de diffraction. Les cellules solaires à gap intermédiaire se composent de boîtes quantiques de semi conducteurs. L'étude de ces nouveaux dispositifs s'appuiera sans aucun doute sur ces équipements permettant leur caractérisation à l'échelle nanométrique.

- [1] Adrian Chirilă, Patrick Reinhard, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Alexander R Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Debora Keller, Christina Gretener, Harald Hagendorfer, et al. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. *Nature materials*, 12(12):1107–1111, 2013.
- [2] Oana Cojocaru-Mirédin, Pyuck-Pa Choi, Daniel Abou-Ras, Sebastian S Schmidt, Raquel Caballero, and Dierk Raabe. Characterization of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 1(2):207–212, 2011.
- [3] G Hanna, Th Glatzel, S Sadewasser, N Ott, HP Strunk, U Rau, and JH Werner. Texture and electronic activity of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Applied Physics A*, 82(1):1–7, 2006.
- [4] Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Roland Wuerz, Wiltraud Wischmann, and Michael Powalla. Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%. *Physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 8(3):219–222, 2014.
- [5] Chen Li, Jonathan Poplawsky, Yelong Wu, Andrew R. Lupini, Anas Mouti, Donovan N. Leonard, Naba Paudel, Kim Jones, Wanjian Yin, Mowafak Al-Jassim, Yanfa Yan, and Stephen J. Pennycook. From atomic structure to photovoltaic properties in CdTe solar cells. *Ultramicroscopy*, 134(0):113 – 125, 2013.
- [6] Sebastian S Schmidt, Daniel Abou-Ras, Sascha Sadewasser, Wanjian Yin, Chunbao Feng, and Yanfa Yan. Electrostatic potentials at Cu(In,Ga)Se₂ grain boundaries: Experiment and simulations. *Physical review letters*, 109(9):095506, 2012.
- [7] Yanfa Yan and Mowafak M Al-Jassim. Transmission electron microscopy of chalcogenide thin-film photovoltaic materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(1):39–44, 2012.

Caractérisation d'hétérostructures polycristallines par microscopie électronique en transmission : application aux cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂

L'objectif de cette thèse est de caractériser les cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en transmission (MET) afin de mieux comprendre certaines de leurs caractéristiques électriques macroscopiques. Le contact électrique arrière des cellules CIGSe est une couche mince de molybdène constituée de colonnes cristallisées séparées par une phase amorphe qui laisse diffuser les alcalins nécessaires à l'obtention de rendements de conversion élevés depuis le substrat de verre vers la couche de CIGSe. La fraction volumique de la phase amorphe peut être ajustée en faisant varier la pression d'argon lors du dépôt de molybdène. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a permis de l'identifier. La couche de MoSe₂ qui se forme spontanément à l'interface entre la couche de Mo et celle de CIGSe a été caractérisée par MET en fonction de différentes conditions de dépôt. La composition élémentaire de la couche de CIGSe n'est pas homogène. Lors du dépôt de la couche de CIGSe par le procédé « 3-stage », le rapport In/Ga varie le long de la couche. Ce gradient de composition dépend des caractéristiques de la couche de molybdène et influence les résultats électriques des cellules. La détermination du gradient In/Ga par EELS à partir du signal des pertes faibles a été validée en comparant les profils à ceux obtenus par d'autres techniques d'analyse. Le rôle que peuvent jouer les alcalins dans l'amplitude du gradient In/Ga a également été discuté.

Mots clés : microscopie électronique en transmission, perte d'énergie des électrons, cellule solaire, Cu(In,Ga)Se₂, molybdène, gradient In/Ga, alcalins

Characterization of polycrystalline heterostructures by transmission electron microscopy: application to Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells.

The aim of this thesis is the characterization of Cu(In,Ga)Se₂ based (CIGSe) thin film solar cells at the nanoscale by transmission electron microscopy (TEM) to better understand some of their macroscopic electrical characteristics. The CIGSe cells electrical back contact is a molybdenum thin layer made of crystalline columns separated by an amorphous phase which allows alkali, necessary to obtain high conversion yields, to diffuse from the glass substrate toward the CIGSe layer. The volume fraction of the amorphous phase can be adjusted by varying the argon pressure during molybdenum deposition by sputtering. Electron energy loss spectroscopy (EELS) allowed the identification of this amorphous phase. MoSe₂ layer, which is formed spontaneously at the interface between Mo and CIGSe layers, was characterized by TEM under different deposition conditions. The elemental composition of the CIGSe layer is not homogenous. When the CIGSe layer is deposited by the "3-stage" process, the In/Ga ratio varies throughout the layer. This composition gradient depends on the characteristics of the molybdenum layer and affects the electrical results of the cells. In/Ga gradient was determined from low loss EELS signal and has been evaluated by comparing the profiles with those obtained by other analytical techniques. The potential role of alkali in the amplitude of In/Ga gradient is also discussed.

Keywords : transmission electron microscopy, electron energy loss, solar cell, Cu(In,Ga)Se₂, molybdenum, In/Ga gradient, alkali