

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

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

Par

Angélica THOMERE

**Absorbeurs chalcogénures à grand gap ~1,7 eV
pour la réalisation de cellules solaires en couches minces**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 28/01/2020

Unité de recherche : Institut des matériaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, 44322 NANTES

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Céline Darie Professeure des Universités, Université Grenoble-Alpes
Olivier Briot Directeur de recherche CNRS, Laboratoire Charles Coulomb Montpellier

Composition du Jury :

| | | |
|-----------------|--------------------------|--|
| Présidente : | Céline Darie | Professeure des Universités, Université Grenoble-Alpes |
| Examineurs : | Romain Bodeux | Ingénieur-chercheur EDF, Institut Photovoltaïque d'Île-de-France |
| | Catherine Guillot-Deudon | Ingénieure de recherche, Université de Nantes |
| | Emmanuel Guilmeau | Directeur de recherche CNRS, CRISMAT Caen |
| Dir. de thèse : | Alain Lafond | Professeur des Universités, Université de Nantes |

Invité(s)

| | |
|---------------------|---|
| Nicolas Barreau | Maître de conférences, Université de Nantes |
| Maria Teresa Caldes | Chargée de recherche CNRS, Université de Nantes |
| Florent Boucher | Directeur de recherche CNRS, IMN Nantes |

Remerciements

Après trois années de thèse, les personnes à remercier sont nombreuses et j'espère n'oublier personne à travers ces quelques lignes.

Avant tout je voudrais remercier EDF R&D pour avoir financé ma thèse, et par là même l'ANRT et l'IPVF. Je remercie les coordinateurs du « Projet C » à l'IPVF, Cédric Guérard et Daniel Lincot. Étant partagée sur deux sites, et ayant surtout travaillé à l'IMN, je tiens aussi à remercier son directeur de laboratoire Florent Boucher et le directeur de mon équipe Stéphane Jobic.

Je voudrais également remercier mes (nombreux) encadrants qui ont su trouver les moyens de m'aider malgré un début de thèse atypique et compliqué, mais qui s'est finalement terminée d'une très belle façon. Chacun de vous a pu me permettre de progresser de façon différente, et c'était une chance de pouvoir travailler avec plusieurs personnes.

Pour commencer, mon directeur de thèse, Alain Lafond. Merci de m'avoir formée à la cristallographie, car je n'avais jusque-là que quelques vagues bases. Merci d'avoir très bien dirigé ma thèse, ce qui m'a permis de ne pas stresser aux moments des « deadlines ». Merci pour ta disponibilité et toutes les heures passées (les réunions, les corrections, les affinements...), et finalement pour ton adaptabilité à mon caractère.

Ensuite mon encadrant « de la partie entreprise », Romain Bodeux. Malgré la distance, tu as suivi ma progression, en apportant une vision extérieure à mon travail. Merci pour toutes les corrections rendues rapidement, et toutes les bonnes idées de caractérisation, qui n'ont pas forcément été mises en œuvre faute de temps, mais qui ont ouvert des perspectives. Merci pour le calme et la compréhension dont tu as toujours fait preuve et qui m'ont particulièrement fait apprécier de travailler avec toi.

Je remercie également Nicolas Barreau qui a encadré toute la partie de ma thèse sur les couches minces. Merci de m'avoir laissé une certaine liberté pour les manip. Malgré un emploi du temps chargé, tu as toujours trouvé du temps pour me conseiller et m'aider à avancer, à faire des manips toi-même, ce qui nous a permis d'arriver à de très bons résultats finaux ! Au-delà du côté professionnel, je pense aussi que l'on s'est bien amusé.

Enfin je remercie celles qui partagent le même bureau : Catherine Guillot-Deudon et Mayté Caldes. Votre comportement « maternel » à mon égard m'a rassurée sur mon travail et sur ma vie personnelle.

Merci Catherine pour ta gentillesse. Tu as toujours été là pour moi, que ce soit pour m'aider sur les manip (scellage des tubes à essais, protocole de section polie, recherche de cristaux...) ou pour me soutenir personnellement. Merci aussi pour toutes les corrections apportées à ce manuscrit.

Merci Mayté pour toutes les discussions que l'on a pu avoir. On partage, comme tu l'as souligné, un côté humain développé. Merci pour ton soutien sans faille, ta bienveillance et ta bonne humeur qui rayonne dans tout l'IMN !

Bien sûr, d'autres personnes ont joué un rôle assez proches de celui d'encadrant en me formant sur des techniques de caractérisation et en me soutenant. Toute l'équipe du bâtiment de physique avec notamment : Ludovic Arzel, merci pour ton aide sur les caractérisations et pour le soutien personnel que tu m'as témoignée ; Sylvie Harel, pour tout le temps passé sur les caractérisations XPS et ta gentillesse ; Lionel Assmann, pour ta gentillesse également et les services rendus.

Merci à Nicolas Stéphant pour l'aide apportée pour la microscopie : pour le temps passé à trouver des solutions pour l'analyse élémentaire EDX et à faire des images de tranches pas toujours bien coupées... et je garderais un bon souvenir de nos discussions et des rares cafés pris au CMC !

Merci à Daniel Ory et Florian Massuyeau pour l'aide apportée sur la photoluminescence.

Ils restent encore beaucoup de personnes avec lesquelles j'ai pris plaisir à travailler ou juste à saluer le matin, qui se reconnaîtront et que je ne citerais pas de peur d'en oublier, et devant le nombre important de noms que je devrais ajouter à ces remerciements déjà bien longs...

Également je voudrais remercier les membres du CSI, et notamment Laurent Cario, qui n'a pas fait partie des membres de mon jury comme Olivier Briot. Merci beaucoup pour cette discussion en début de thèse qui m'a réconfortée et donnée envie de poursuivre ma thèse.

Enfin je voudrais remercier encore une fois les membres de mon jury d'avoir accepté d'étudier mon travail, pour leurs retours et leur bienveillance.

Maintenant de façon moins formelle, je voudrais remercier mes proches et les doctorants (post-doctorants et stagiaires) qui ont su me supporter, même dans les moments difficiles, pendant ces trois années particulières, et avec qui j'ai passé des moments inoubliables. Encore une fois, je ne pourrais pas tous les citer, mais le sentiment de reconnaissance est général.

En cette première année de thèse, les sorties se faisaient avant tout avec le noyau dur de l'équipe MIOPS, autrement dit Pierre, Sandra, Romain et Stanislas (et Roxanne), qui ont également été là pour me soutenir aux instants les plus compliqués. Merci pour tout, et je ne garde que les bons souvenirs qui sont nombreux ! Quelques personnes du CEISAM également telles que Tangy, Gilles et Katy... et puis des amis comme Guillaume et Julien, qui m'ont beaucoup aidée sur plusieurs aspects de ma vie et que je remercie encore plus fortement !

Petit à petit, les groupes se sont mélangés et le cercle s'est bien élargi, de façon non chronologique et sans ordre de préférence, je remercie Virgile, Thibault, Aurély (qui ont partagé mon bureau) ; les vieux : Pablo, Sofia, Angéline, Yuman, Daniel ; les « Fitgirls » : Maria, Raquel et Isabelle ; les exilés du bâtiment de physique : Xénia, Adrien et Justine ; puis Thiboutchou, Jordan, William, Joëlle, Emilie, Reine, Victor, Féodor, Estelle, Lou, Lucas, Angelica la vraie italienne, Florent, Morgane ...

Pour tous les déjeuners aux RU et à la cafète, les pauses café, les verres du jeudi soir, les restaurants, les sorties de toutes sortes, et aux prochaines je l'espère !

Merci à mes plus vieux amis, notamment Fabien qui a encadré mon stage de M1, qui m'a donc bien formée et donnée l'envie de faire une thèse. À Richard, Laetitia, Shamanthini et Robert qui ont fait le déplacement pour ma soutenance. À tous les autres évidemment, amis parisiens et nantais (et portugais comme ma Tania), avec un merci spécial à Sandra et Gilles sans qui je ne serais sûrement pas là.

Merci à toute ma famille (mes grands-parents, mes oncles et tantes, mes cousin(e)s...), et surtout ma mère. Je m'excuse pour les crises de doutes au sujet de ma thèse (assez courantes chez les doctorants) et je la remercie pour toute l'aide qu'elle m'a apportée. Merci aussi à Nicolas et à mon frère Raphaël, avec qui j'ai bien voyagé durant ces trois années !

Enfin merci à Kostia, qui malgré les hauts et les bas, a toujours été présent, tout au long de ces trois années.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 : Étude bibliographique | 3 |
| 1. La technologie photovoltaïque | 3 |
| 1.1. Les différentes filières du photovoltaïque | 3 |
| 1.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire | 5 |
| 1.3. Empilement de cellules solaires : les cellules tandem Si/CIGS | 7 |
| 2. Les cellules type CIGS | 9 |
| 2.1. Architecture de la cellule CIGS | 9 |
| 2.2. Méthodes de dépôt des couches minces de CIGS | 12 |
| 2.2.1. La sulfuration ou sélénisation d'un précurseur | 13 |
| 2.2.2. La co-évaporation | 13 |
| 2.3. Industrialisation des cellules monojonctions CIGS | 14 |
| 3. Structure et propriétés du matériau CIGS | 15 |
| 4. Problématique de la thèse et démarche suivie | 17 |
| 5. Références du Chapitre 1 | 18 |
| Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des échantillons | 23 |
| 1. Synthèses | 23 |
| 1.1. Synthèse des échantillons massifs | 23 |
| 1.2. Co-évaporation de couches minces | 25 |
| 1.3. Assemblage du dispositif solaire | 27 |
| 2. Caractérisations des matériaux | 28 |
| 2.1. Diffraction des rayons X (DRX) | 28 |
| 2.1.1. Obtention d'un diagramme de diffraction sur poudres et couches minces | 29 |
| 2.1.2. Affinement à partir d'un diagramme de diffraction sur poudre | 30 |
| 2.1.3. Diffraction des rayons X sur monocristal | 31 |
| 2.1.4. Affinement du modèle structural d'un cristal | 32 |
| 2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)/Analyse élémentaire (EDX) | 33 |
| 2.2.1. Choix de la tension de travail pour l'analyse élémentaire EDX | 33 |
| 2.2.2. Analyse des poudres et cristaux | 35 |
| 2.2.3. Analyse élémentaire des couches minces | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.4. Analyse morphologique des couches minces | 37 |
| 2.3. Gradient de composition dans les couches minces : GDOES | 38 |
| 2.4. Caractérisation des surfaces : XPS..... | 38 |
| 2.5. Caractérisation de l'énergie de bande interdite : réflectance diffuse | 39 |
| 3. Caractérisation des cellules solaires..... | 41 |
| 3.1. Caractéristiques électriques : courbe J(V)..... | 41 |
| 3.2. Rendement quantique externe EQE..... | 42 |
| 4. Conclusion sur les techniques de caractérisation | 43 |
| 5. Références du Chapitre 2 | 44 |
| Chapitre 3 : Étude cristallographique des composés $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{1-(z/3)}\text{S}_2$..... | 45 |
| 1. Construction du diagramme pseudo-ternaire | 45 |
| 1.1. Les composés stœchiométriques : $z = 0$ | 46 |
| 1.2. Les composés visés riches en cuivre : $z = -0,09$ | 49 |
| 1.3. Les composés purs indium : $x = 0$ | 52 |
| 1.4. Les composés purs gallium : $x = 1$ | 54 |
| 1.5. Les composés mixtes indium/gallium : $x = 0,3$ et $x = 0,5$ | 59 |
| 1.6. Diagramme pseudo-ternaire | 63 |
| 2. Comparaison avec les composés à base de sélénium | 64 |
| 3. Conclusion sur l'étude cristallographique de CIGS | 65 |
| 4. Références bibliographiques du Chapitre 3 | 66 |
| Chapitre 4 : Étude cristallographique de substitutions cationiques sur les composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$..... | 67 |
| 1. Composés au lithium | 67 |
| 1.1. Spécificités expérimentales liées à l'ajout du lithium | 69 |
| 1.1.1. Méthode de synthèse | 69 |
| 1.1.2. Méthodologie pour l'analyse EDX | 69 |
| 1.2. Composés dérivés au lithium de CuInS_2 | 70 |
| 1.3. Composés au lithium dérivés de $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ | 73 |
| 1.4. Conclusion sur la substitution par Li | 75 |
| 2. Composés à l'argent | 77 |
| 2.1. Méthode de synthèse | 78 |
| 2.2. Composés stœchiométriques à l'argent dérivés de CuInS_2 | 78 |
| 2.3. Composés stœchiométriques à l'argent dérivés de $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ | 80 |

| | |
|---|------------|
| 2.4. Composés à l'argent ACIS et ACIGS déficitaires en monovalents | 82 |
| 2.5. Propriétés optiques des composés à l'argent | 84 |
| 2.6. Conclusion sur la substitution par Ag | 84 |
| 3. Conclusion sur les substitutions cationiques | 85 |
| 4. Références bibliographiques du Chapitre 4..... | 86 |
| Chapitre 5 : Co-évaporation de couches minces de $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{0,70}, \text{Ga}_{0,30})_{1-(z/3)}\text{S}_2$..... | 89 |
| 1. Influence des paramètres de dépôt sur la couche mince CIGS déposée en une étape | 89 |
| 1.1. Effet du flux de cuivre à $T_{\text{Sub}} = 580^\circ\text{C}$ | 90 |
| 1.2. Effet du flux de cuivre à $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ | 93 |
| 1.3. Effet du flux de soufre | 95 |
| 1.4. Optimisation des flux des métaux | 96 |
| 1.5. Influence du sodium sur la cristallisation | 98 |
| 1.6. Conclusions sur l'influence des paramètres | 99 |
| 2. Réalisation de procédés multi-étapes pour l'amélioration des performances photovoltaïques | 101 |
| 2.1. Dépôts en 1 étape : conditions pauvres ou riches en cuivre | 101 |
| 2.2. Dépôts en 2 étapes | 105 |
| 2.3. Dépôts en 3 étapes | 110 |
| 2.4. Conclusion sur le procédé de dépôt | 113 |
| 3. Conclusion et perspectives pour l'amélioration des cellules solaires | 113 |
| 4. Références du Chapitre 5..... | 114 |
| Conclusion générale et perspectives..... | 117 |
| Annexes..... | 121 |
| Annexe 1 : Spectroscopie Raman | 121 |
| Annexe 2 : Photoluminescence | 125 |
| Annexe 3 : Spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS) | 129 |

Introduction générale

Devant une demande d'énergie de plus en plus forte, la filière photovoltaïque offre une alternative à l'utilisation des ressources fossiles. En effet, l'énergie solaire est disponible librement : le rayonnement solaire arrivant au sol de la Terre est estimé à $1,6 \cdot 10^9$ TWh/an, ce qui représente environ 7000 fois la consommation énergétique mondiale. Cependant des efforts importants subsistent pour exploiter efficacement cette ressource. Les objectifs de la filière photovoltaïque sont donc d'améliorer les rendements des cellules d'une part, mais également d'abaisser les coûts de production afin que le photovoltaïque puisse représenter une alternative compétitive aux autres sources d'énergie. Actuellement, le marché du photovoltaïque est dominé par la filière silicium qui en représente 95 %. Cependant, les performances actuelles des cellules silicium s'approchent progressivement du rendement maximum théorique et il devient important de développer de nouvelles technologies. Dans le but d'augmenter les rendements, une solution est de fabriquer des cellules appelées « multi-jonctions » faites d'un empilement de différents types de cellules, ce qui permet de convertir plus efficacement le spectre solaire. Le projet dans lequel s'inscrit cette thèse a pour objectif l'élaboration d'une cellule « tandem », soit deux cellules empilées l'une sur l'autre, l'une à base de silicium et l'autre à base de Cu(In,Ga)S_2 (CIGS). Ce matériau est intéressant pour différentes applications car son énergie de bande interdite (gap) peut être modulée en fonction de sa composition en indium et gallium, entre 1,5 eV et 2,4 eV pour les composés soufrés. Dans l'optique d'une application à une cellule tandem, le gap visé est 1,7 eV, et bien que CIGS ne soit pas un matériau nouveau, le matériau à grand gap 1,7 eV a été peu étudié.

Le but de cette thèse est d'apporter la compréhension sur la formation du matériau et de déterminer les phénomènes qui pourraient limiter ses performances, et donc d'apporter des solutions qui pourraient augmenter le rendement d'une cellule photovoltaïque. Le matériau est étudié sous différentes mises en formes : des poudres et des cristaux synthétisés par voie céramique haute température et des couches minces préparées par co-évaporation. Le principal intérêt de coupler l'étude des massifs à celle des couches minces est que l'homogénéité d'une couche mince dans toute l'épaisseur et sur toute la surface est discutable et donc difficilement caractérisable.

Dans le Chapitre 1 sont regroupés les éléments généraux qui permettront de mieux appréhender les résultats présentés dans les chapitres suivants dont une brève description du contexte général actuel de la filière photovoltaïque et l'état de l'art du matériau CIGS.

À la suite de ce chapitre bibliographique, le Chapitre 2 présente les techniques de synthèses et de caractérisation utilisées au cours de la thèse, à la fois pour les composés massifs et pour les couches minces. Si plusieurs techniques sont applicables aux deux types d'échantillons, les informations obtenues sont plus riches sur les poudres et cristaux.

Le Chapitre 3 est la présentation de l'étude cristallographique sur les matériaux massifs dont le but est d'établir un diagramme de phase avec les limites de stabilité des structures pour les composés purs soufre CIGS. La non conservation de la structure chalcopryrite dans certaines

conditions de dépôt d'une couche mince pourrait effectivement être une des raisons de la diminution des performances photovoltaïques. Il est connu notamment que la composition en cuivre joue un rôle important sur la morphologie et les propriétés du matériau, et elle est souvent modulée entre les différentes étapes de dépôt de couches minces, mais ces effets sont moins étudiés sur des couches de sulfures. Ainsi, connaître les domaines de stabilité des phases en fonction de la composition permet de déterminer les compositions à favoriser et à éviter lors d'un dépôt.

Le Chapitre 4 concerne une étude exploratoire sur des substitutions cationiques du cuivre par du lithium ou de l'argent dans le but premier de conserver la structure chalcopyrite tout en introduisant un déficit de cuivre dans le matériau.

Le Chapitre 5 traite du dépôt de couches minces par co-évaporation, technique choisie pour avoir un meilleur contrôle de la composition. Le but de cette étude est avant tout d'apporter une meilleure compréhension de la formation du matériau et de ses propriétés. L'optimisation du procédé est mise en avant pour le cas des sulfures. Les résultats seront également discutés en fonction des performances des cellules solaires.

Chapitre 1 : Étude bibliographique

Le but de cette thèse est d'optimiser l'absorbeur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ d'une cellule solaire qui serait la cellule du haut d'une cellule tandem dont celle du bas serait une cellule silicium. Pour cela, l'énergie de bande interdite (ou gap) de l'absorbeur doit être élevée, et idéalement de 1,7 eV.

Dans cette thèse, la nomenclature « CIGS » est utilisée pour le composé soufré $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$, et non pour son homologue sélénié $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe), comme elle est communément utilisée dans la littérature. Une part beaucoup plus importante des études sont consacrés à CIGSe et des analogies avec CIGS sont parfois nécessaires.

Dans ce chapitre introductif, une première partie est consacrée aux principes physiques sur lesquels repose le fonctionnement d'une cellule solaire et plus particulièrement dans le cas des cellules tandem. La deuxième partie concerne le matériau $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ (CIGS) et l'état de l'art sur les cellules solaires, les techniques de dépôt de couches minces et plus fondamentalement sur la structure et les propriétés de CIGS. Pour clore le chapitre, la démarche que nous avons établie pour répondre à différentes problématiques est présentée. L'effort a été de faire le lien entre les deux parties de cette thèse, sur le matériau sous forme de cristaux (ou poudres) et sur le matériau sous forme de couches minces, afin d'apporter des pistes d'amélioration pour les performances de la cellule solaire à grand gap.

1. La technologie photovoltaïque

1.1. Les différentes filières du photovoltaïque

Les matériaux utiles à la conversion photovoltaïque sont des semi-conducteurs, dont l'énergie de bande interdite se situe dans le même domaine énergétique que les photons du rayonnement solaire d'énergie comprise entre 0,5 et 3 eV. Aujourd'hui, le semi-conducteur le plus largement utilisé est le silicium (cellules de 1^{ère} génération) qui représente 95 % du marché actuel partagé à 5% avec les technologies dites « en couches minces » inorganiques (cellules de 2^e génération) utilisant des matériaux absorbeurs comme le silicium amorphe, le silicium microcristallin, le tellure de cadmium CdTe, ou le diséléniure/disulfure de cuivre indium gallium $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (CIGSSe). En parallèle, d'autres technologies se développent comme les cellules solaires organiques ou hybrides ou encore les cellules solaires à multi-jonctions composées de plusieurs sous-cellules (cellules de 3^e génération). Depuis peu, on assiste à la percée des cellules pérovskites dont le rendement record est maintenant à 25,2 %¹. La Figure 1 donne une vue d'ensemble de l'évolution des records pour les différentes technologies.



4

1.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Une cellule solaire photovoltaïque permet de transformer directement l'énergie lumineuse reçue en électricité. Cela est possible grâce à la jonction $p-n$ formée soit entre deux zones dopées différemment dans un même matériau (homojonction) soit entre deux semi-conducteurs différents (hétérojonction), l'un de type p dont les porteurs de charges majoritaires sont les trous et l'autre de type n dont les porteurs majoritaires sont les électrons. Mis en contact, les électrons de la région n vont diffuser vers la région p , et inversement pour les trous de la région p vers la région n . La zone de cette échange est appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE). Dans cette zone, la région n est chargée positivement et la région p négativement, la différence de potentiel créée à l'interface induit donc un champ électrique orienté de n vers p .

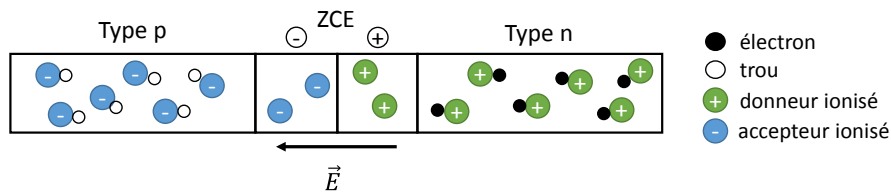


Figure 2 : Schéma d'une jonction $p-n$

À l'équilibre, les niveaux de Fermi des deux régions s'alignent et le comportement de la cellule est similaire à celui d'une diode : une polarisation en direct abaisse la barrière de potentiel et facilite la diffusion des électrons, une polarisation en sens inverse augmente la barrière de potentiel et bloque le passage des électrons.

Sous éclairage, les photons incidents dont l'énergie est supérieure à celle du gap du matériau de type p vont être absorbés et exciter les électrons qui vont passer de la bande de valence à la bande de conduction en laissant des trous (Figure 3). La différence de potentiel électrochimique entre les matériaux favorise la séparation des électrons et des trous dans la ZCE ainsi que le déplacement de chaque type de porteur. Dans les zones quasi-neutres, les porteurs se déplacent par diffusion : seuls les porteurs dont la longueur de diffusion est suffisante seront collectés. Au final, les trous seront collectés vers le pôle positif de la cellule et les électrons vers le pôle négatif. Ce déplacement génère le courant.

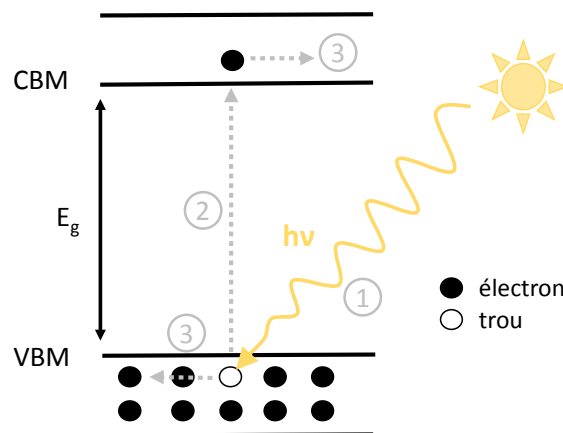


Figure 3 : Absorption d'un photon par un semi-conducteur

(1) Absorption du photon et excitation d'un électron (2) Création de la paire électron-trou (3) Déplacement des charges

La qualification des cellules se fait dans des conditions standardisées : un spectre AM1,5G à une puissance incidente de 1000 W.m^{-2} et à 25°C . Un spectre solaire AM1,5G (représenté en Figure 4) correspond à un soleil à $41,8^\circ$ de hauteur sur l'horizon dont le rayonnement a traversé 1,5 épaisseurs d'atmosphère standard. Le « G » pour « *Global* » signifie que le spectre tient compte du rayonnement direct ainsi que du rayonnement diffus. Dans des conditions différentes, le rendement d'une cellule varie, évidemment avec la puissance de l'éclairement reçue, mais il diminue également lorsque la température augmente.

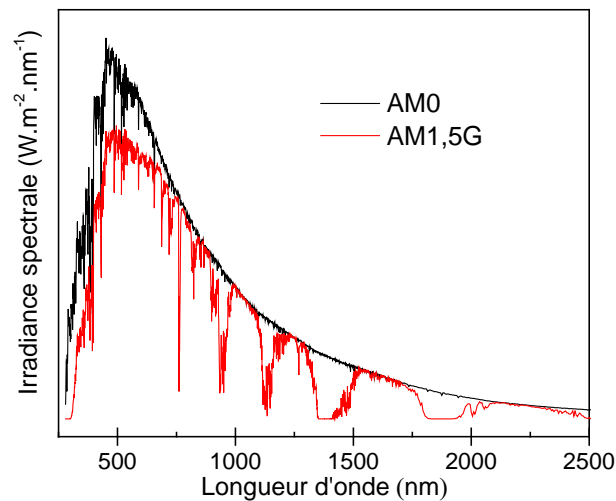


Figure 4 : Comparaison des spectres solaires hors atmosphère (AM0) et d'un spectre AM1,5G ayant traversé 1,5 épaisseurs d'atmosphère standard

Le rendement d'une cellule réelle n'est jamais de 100%, des pertes ont lieu à plusieurs niveaux : les photons ayant une énergie inférieure au gap ne sont pas absorbés, l'excès d'énergie est perdu par thermalisation, certains photons sont réfléchis à la surface du matériau, des recombinaisons électron-trou se produisent et réduisent le courant. Pour prendre en compte ces différentes pertes, la cellule est modélisée de façon simplifiée par un circuit avec une diode comme représenté en Figure 5 avec une résistance série R_S représentant les résistances de contacts et de connexions et une résistance shunt R_{SH} représentant les différents courants de fuites.

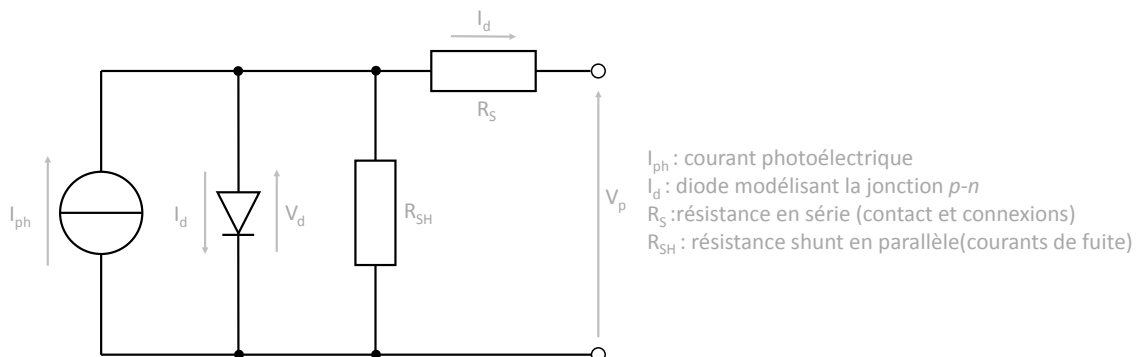


Figure 5 : Schéma équivalent simplifié à une diode d'une cellule photovoltaïque réelle à jonction p-n

Théoriquement, la valeur limite d'une cellule solaire utilisant une jonction p-n correspond à un rendement maximum d'environ 30 % (limite de Shockley-Queisser)². Cette valeur a été calculée et est fonction du gap du matériau, pour un cas idéal où toutes les recombinaisons ne seraient que des recombinaisons radiatives, où la mobilité des porteurs de charges seraient infinie et que tous les photons d'énergie égale au gap du matériau seraient absorbés.

Pour dépasser la limite de rendement de Shockley-Queisser de 30 %, il existe différentes technologies dites de troisième génération. C'est par exemple le cas des porteurs chauds³ ou encore des cellules tandem. Ces dernières font intervenir plusieurs cellules solaires en série dont les gaps sont différents. C'est cette dernière technologie qui sera d'intérêt dans ce manuscrit comme expliqué au paragraphe suivant.

1.3. Empilement de cellules solaires : les cellules tandem Si/CIGS

Le projet dans lequel s'inscrit cette thèse a pour objectif l'élaboration d'un absorbeur à grand gap pour application à une cellule tandem, soit deux cellules empilées l'une sur l'autre. Le rendement final du dispositif dépend du rendement individuel de chaque cellule.⁴ Le choix a donc été fait de sélectionner une cellule à base de silicium pour la cellule du bas de plus petit gap, étant donné que ce sont les cellules à simple jonction de plus hauts rendements et dont la technologie est la plus mature.⁵ Des calculs de rendements théoriques en fonction des gaps des deux cellules ont établi que le gap idéal pour la cellule du dessus est d'environ 1,7 eV avec une cellule de 1,1 eV comme le silicium (Figure 6).⁶ Pour les cellules tandem avec une cellule du bas silicium, le record est obtenu pour un empilement GaInP/Si avec 35,9 % de rendement.⁷

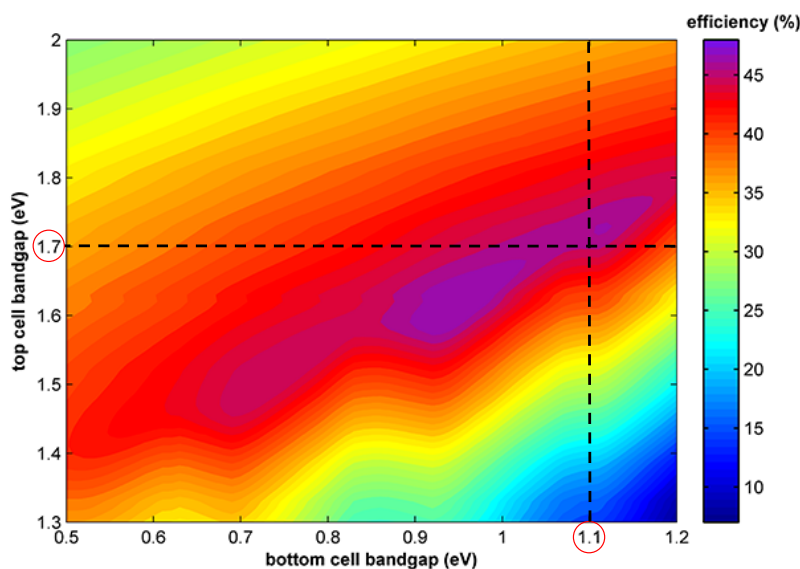


Figure 6 : Représentation des rendements théoriques d'une cellule tandem en fonction des gaps des cellules du bas et du haut modifiée à partir de *pveducation* ⁶

Plusieurs candidats sont envisagés pour réaliser une cellule tandem double jonction sur silicium à savoir les matériaux pérovskites⁸, les matériaux III-V⁷ ou encore les matériaux chalcogénures de type CIGS. Néanmoins, CIGS offre l'avantage d'être un matériau plus stable que les pérovskites et est moins coûteux et plus industrialisable que les matériaux III-V. L'intérêt du matériau CIGS est également la possibilité de moduler le gap avec la composition en indium et gallium entre 1,5 et

2,4 eV comme expliqué au paragraphe 3. Bien que la technologie à base de séléniures CIGSe soit plus mature, le gap du matériau est trop faible pour l'application à une cellule tandem : le gap de 1,7 eV ne peut être atteint que pour un composé pur gallium CuGaSe_2 dont la synthèse n'est pas encore optimisée.

L'empilement des deux cellules Si et CIGS permet l'absorption d'une plus grande partie des photons comme schématisé en Figure 7. Les photons les plus énergétiques (de longueurs d'onde plus faibles) sont absorbés par la première cellule CIGS et les photons moins énergétiques (de longueurs d'onde plus grandes) sont transmis par la première et absorbés par la seconde. L'empilement des cellules Si/CIGS peut se faire par une méthode dite « monolithique » par laquelle la couche de CIGS est directement déposée sur le silicium comme substrat, par un empilement mécanique ou par une technique « wafer bonding » nécessitant une croissance de CIGS sur un substrat GaAs ou Ge.⁹

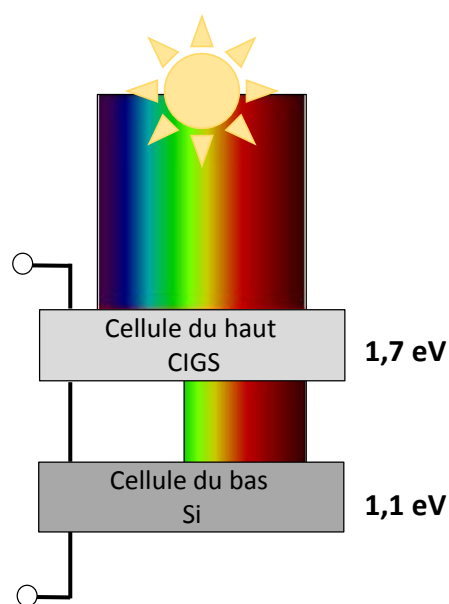


Figure 7 : Schéma d'une cellule tandem composée d'une cellule CIGS et d'une cellule Si absorbant chacune différentes parties du spectre solaire

Sur ce principe, plusieurs cellules dont le gap décroît au fur et à mesure vers le bas peuvent être empilées et on parle alors de cellules multi-jonctions. Dans ces cellules, il y a une augmentation de la tension (qui s'additionne pour chaque cellule) et une diminution du courant (imposé par la cellule de courant le plus faible) ce qui diminue les pertes par résistance en série.

La fabrication de cellules multi-jonctions nécessite souvent un substrat Ge ou III-V coûteux et leur application est limitée au domaine spatial ou au « photovoltaïque à concentration ». La lumière est alors concentrée par un système de miroirs et lentilles sur des petites surfaces de cellules ($< 1 \text{ cm}^2$). Les records actuels sont détenus par des cellules avec 6 jonctions avec un rendement de 47,1 % sous concentrateur et 39,2 % sans concentrateur (cf Figure 1).

2. Les cellules type CIGS

Les recherches sur les cellules solaires à base de chalcogénures de type CIGS_{Se} ont commencé il y a plus de 40 ans.¹⁰ C'est au début des années 70 que S. Wagner et al. qui travaillaient alors sur des diodes émettant de la lumière verte à base de CdS/CuGaS₂ ont cherché un matériau de gap plus faible et ont fabriqué un photodétecteur CdS/CuInSe₂ qui s'est révélé être un bon dispositif photovoltaïque avec un rendement de 12 %.^{11,12} Les synthèses de son homologue soufré CuInS₂ (CIS) ont commencé dans les années 80 au HMI (actuellement HZB) avec un rendement également encourageant de 9,7 %.¹³ Le principal inconvénient de CIS est une mauvaise adhérence sur le substrat molybdène et à partir des années 90, les recherches se sont orientées sur l'ajout de gallium dans le but premier d'améliorer la qualité et l'adhérence du matériau.¹⁴ Le gallium permet également l'augmentation du gap du matériau qui peut alors servir à former une cellule tandem comme expliqué au paragraphe 3. Le record actuel pour un composé soufré mixte In/Ga avec un gap d'environ 1,5 eV est 15,5 %.¹⁵ Le record de la filière est obtenu pour un composé mixte type Cu(In,Ga)(S,Se) avec un gap proche de 1,1 eV et un rendement de 23,35 %.¹⁶

Les records des cellules CIGS répertoriés ont un gap plus faible que celui visé de 1,7 eV pour une application en tandem. Un rendement de 10,1 % pour un gap élevé de 1,74 eV a tout de même été rapporté.¹⁷ Le rendement théorique maximum pour une cellule CIGS d'un gap de 1,7 eV comme recherché ici a été calculé pour 28,64 %¹⁸ selon Shockley-Queisser et pour des valeurs entre 20 et 25 %¹⁹ en prenant en compte des phénomènes de pertes supplémentaires.

2.1. Architecture de la cellule CIGS

Les cellules en couches minces sont, comme leur nom l'indique, un empilement de différentes couches minces, c'est-à-dire de très faibles épaisseurs (de 50 nm à 2 µm pour les cellules CIGS). La faible quantité de matière utilisée pour les fabriquer est un atout avancé pour concurrencer les cellules silicium beaucoup plus épaisses (≈ 200 µm). L'architecture dite « classique » d'une cellule solaire est représentée en Figure 8. L'optimisation de chaque couche doit prendre en compte les interfaces avec les autres, ce qui rend le système complexe.²⁰ Des ouvrages détaillés retracent l'évolution de la technologie et couvrent les méthodes de dépôts des différentes couches.^{21–23}

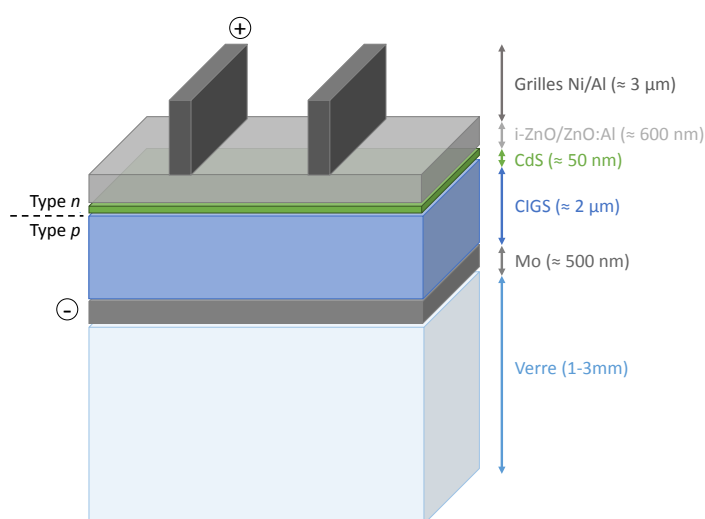


Figure 8 : Schéma d'un empilement classique de couches minces d'une cellule solaire CIGS

Les différentes couches sont :

➤ Le substrat

Généralement, c'est une plaque de verre sodocalcique recouverte d'une couche de molybdène déposée par pulvérisation cathodique, qui représente le pôle positif du générateur photovoltaïque. Il a été montré que le sodium contenu dans le verre peut diffuser jusque dans l'absorbeur et améliorer les propriétés de la cellule en induisant une augmentation de la taille des grains de la couche et une passivation des défauts anioniques.²⁴ Si cet effet est avéré pour améliorer les propriétés des cellules à base de séléniures, il est plus difficile de l'affirmer pour les cellules à base de sulfures, où, dans ce cas, le sodium semble améliorer surtout la cristallisation des couches sous-stœchiométriques en cuivre et ne pas avoir d'effet sur les films plus riches en cuivre.^{25,26}

D'autres types de verre peuvent être utilisés si l'on veut modifier les températures de synthèses, comme le verre borosilicate, qui tiennent à plus haute température. Il existe également des substrats flexibles en polymère (polyimide)^{27,28} qui ouvrent la voie à toutes sortes d'applications pour les cellules solaires.

Dans le cas de cellules tandem Si/CIGS, il faut que le substrat soit transparent pour laisser passer la lumière et également conducteur pour récupérer les charges. Les matériaux les plus utilisés ayant ces propriétés sont les TCO (« Transparent Conductive Oxide »). De nombreux matériaux font actuellement l'objet d'études comme $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Mo}$ ^{29,30}, $\text{ZnO} : \text{Al}$ ³¹, $\text{SnO}_2 : \text{F}$ (FTO)³²⁻³⁴ ou $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO)³⁵⁻³⁷. Le matériau le plus prometteur est ITO pour l'application aux cellules tandem avec une transmission atteignant 70 % pour une couche ITO/CIGS pour les longueurs d'onde supérieures à 800 nm (soit d'énergies inférieures au gap de CIGS).³⁶ Bien sûr, le changement de substrat implique une nouvelle optimisation du dépôt de CIGS classiquement réalisé sur molybdène, et le record d'une cellule CIS sur ITO est de 9,5 % aujourd'hui.³⁵

➤ L'absorbeur

L'absorbeur dans le cadre de cette thèse est Cu(In,Ga)S_2 (CIGS), semi-conducteur de type *p*, communément déposé par co-évaporation ou par recuit de précurseurs métalliques déposés par co-pulvérisation en présence de soufre. Les méthodes de dépôts sont détaillées au paragraphe 2.2. L'architecture classique est la même pour l'absorbeur homologue à base de séléniures Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe).

➤ La couche tampon

Traditionnellement, c'est une fine couche de sulfure de cadmium (CdS), semi-conducteur de type *n* de gap 2,4 eV, déposée par bain chimique (« Chemical Bath Deposition » ou CBD). Elle protège la couche de CIGS et permet un meilleur alignement des bandes de valence et conduction avec celles de la couche fenêtre. Si cette couche est assez bien adaptée dans le cas des absorbeurs à petits gaps comme les séléniures, elle l'est beaucoup moins dans le cas des sulfures de plus grands gaps (Figure 9). La substitution de l'indium par le gallium a pour effet une augmentation du maximum de la bande de conduction (CBM) de CIGS qui n'est plus alignée avec celle du CdS. Cela

mène à des recombinaisons à l'interface et diminue donc le courant. Il a été calculé que le gap idéal de CIGS utilisé avec CdS est autour de 1,35 eV³⁸ ce qui ne correspond pas au gap visé de 1,7 eV.

Pour cette raison et du fait de sa toxicité, des études sont menées afin de remplacer le CdS par d'autres couches comme In_2S_3 , $(\text{Zn,Mg})\text{O}$, $\text{Zn}(\text{O,S})$ et $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ (ZMO).

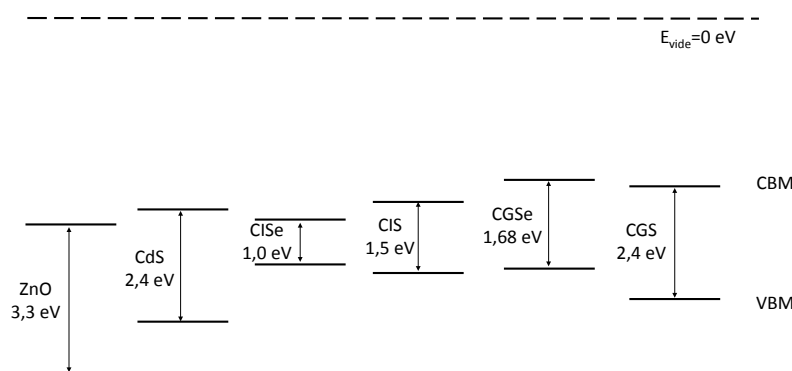


Figure 9 : Diagramme de bandes simplifié à partir des données de *Maeda et al.*³⁹

L'utilisation d'une couche tampon In_2S_3 a déjà été expérimentée pour des cellules CIGS mais, bien que le gap soit proche de CdS à 2,4 eV, elle donne des rendements légèrement inférieurs à ceux obtenus pour une couche tampon CdS.^{40,41} Une problématique est la diffusion de cuivre à l'intérieur de la couche de In_2S_3 . Cette diffusion peut mener à la formation d'une phase CuIn_5S_8 qui est néfaste pour les performances photovoltaïques.¹⁰

Le remplacement de CdS par $\text{Zn}(\text{O,S})$ permet d'obtenir des cellules dont les rendements sont comparables aux cellules classiques avec CdS.^{42,43} La couche de $\text{Zn}(\text{O,S})$ est généralement déposée par CBD ce qui ne permet pas un contrôle précis du ratio soufre/oxygène. Ce ratio peut être mieux ajusté par une autre méthode de dépôt qui est la pulvérisation cathodique, avantageuse pour l'industrie. $\text{Zn}(\text{O,S})$ permet aussi un meilleur alignement de bande avec CIGS que CdS.⁴⁴ Une couche de ZnS peut également être utilisée⁴⁵, mais elle est sensible à la diffusion du cuivre ce qui a pour conséquence d'augmenter les recombinaisons. Une bicouche ZnS/Zn(O,S) a aussi été envisagée et reste à l'état d'étude préliminaire pour l'instant.⁴⁶

Une autre couche tampon prometteuse pour les absorbeurs à grand gap est $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ (ZMO). La substitution du zinc par le magnésium permet l'augmentation de la CBM en ne modifiant pas la VBM, ce qui permet un meilleur alignement de bandes notamment avec les composés sulfurés.^{15,47,48}

➤ La couche fenêtre

Elle doit être un TCO de type *n* car elle sert à récolter plus facilement les charges tout en laissant passer la lumière. Le TCO utilisé ici est une bi-couche d'oxyde de zinc intrinsèque (i-ZnO) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO} : \text{Al}$). D'autres TCO ont été envisagés comme ITO⁴⁷ et ZMO.

➤ La grille

Elle est faite de nickel et d'aluminium, déposée par évaporation en utilisant un masque de dépôt. Elle représente le pôle négatif du générateur photovoltaïque et sert donc à récolter les électrons générées. Elle est conçue de façon à minimiser la surface recouverte de la cellule afin de maximiser l'absorption de la lumière et le facteur de collecte. Une couche anti-reflet, tel que MgF_2 , peut être ajoutée pour minimiser la réflexion de la lumière.

Actuellement, le record mondial de rendement pour des cellules CIGS de 15,5 %, avec un gap entre 1,5 et 1,6 eV, est détenu par l'équipe de Solar Frontier, pour une cellule dont l'empilement est représenté en Figure 10.¹⁵

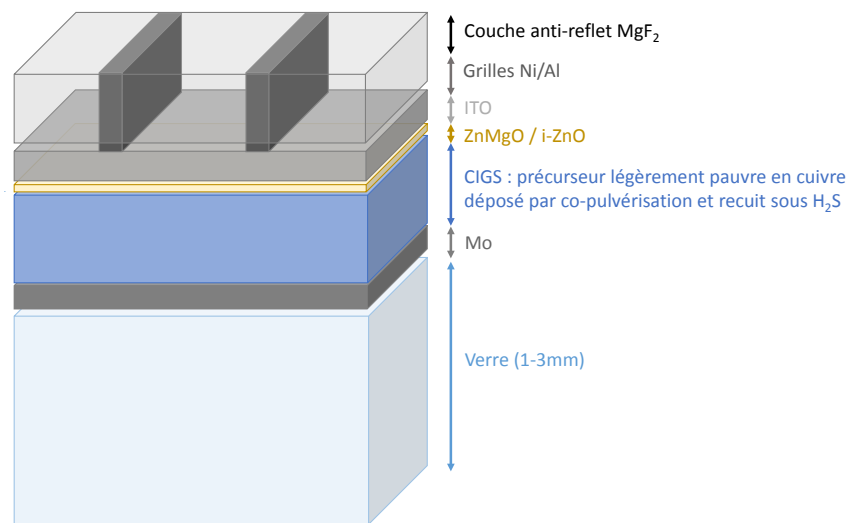


Figure 10 : Empilement de la cellule record CIGS¹⁵ différent de l'empilement classique
Les interfaces entre les couches sont optimisées

2.2. Méthodes de dépôt des couches minces de CIGS

Les techniques de dépôts de couches minces de CIGS les plus courantes sont des techniques de dépôts sous vide : la co-pulvérisation et la co-évaporation. Ces procédés peuvent comporter une ou plusieurs étapes. Les techniques détaillées dans ce paragraphe concerneront donc à la fois les dépôts de CIGSe et de CIGS. Dans le cas de la co-pulvérisation, un précurseur métallique est d'abord déposé puis recuit sous atmosphère de soufre ou de sélénium, on parle alors de sulfuration ou sélénisation. Par ailleurs, ce précurseur peut être déposé par d'autres techniques.

À noter aussi que des méthodes de dépôt à pression atmosphérique existent comme le dépôt par électrochimie⁴⁹⁻⁵¹, impression⁵², spin coating⁵³...

Outre l'influence de la composition en indium et gallium, la teneur en cuivre a un effet très important sur la morphologie de la couche mince et sur les propriétés finales de la cellule. Ainsi, il a été observé qu'un excès de cuivre pendant le dépôt permet la formation de grains plus gros, mais conduit également à la formation de sulfures (ou séléniures) de cuivre non désirables. Un déficit en cuivre entraîne la formation de grains plus petits mais permet d'éviter ces binaires.⁵⁴ L'apport de soufre quant à lui est toujours excédentaire pendant la synthèse pour éviter toute lacune anionique. Les effets de la composition seront présentés tout au long de ce manuscrit que

ce soit sur les massifs ou les couche minces. Dans le cas des composés avec du sélénium, la formation d'une phase déficitaire en cuivre CuIn_3Se_5 appelée aussi « Ordered Vacancy Compound » (OVC) à la surface de la couche ClSe permet un meilleur alignement de bandes avec la couche de CdS ⁵⁵, et ainsi il est avantageux de former des couches minces ClGSe pauvres en cuivre. Dans le cas des sulfures, les phases pauvres en cuivre sont différentes comme il sera vu au Chapitre 3.

2.2.1. La sulfuration ou sélénisation d'un précurseur

La co-pulvérisation (ou « sputtering ») est le procédé privilégié pour l'industrialisation. C'est également par cette méthode qu'a été obtenue la cellule record ClGS .¹⁵ Elle consiste à la formation d'un plasma par l'ionisation d'un gaz inerte N_2 ou Ar , parfois mélangé à un gaz réactif comme O_2 sous un vide très poussé. Les atomes ionisés vont bombarder la surface des cibles métalliques Cu , In et Ga qui représentent les cathodes et arracher des atomes qui se déposeront sur le substrat qui représente l'anode. Le contrôle de la composition et l'épaisseur de la couche mince se fait par la puissance apportée sur les différentes cibles et par le temps de dépôt. Une fois ce précurseur déposé, il est recuit sous atmosphère soufrée.

Le procédé de sélénisation pour CuInSe_2 a premièrement été développé par ARCO Solar, Inc. en 1981.⁵⁶ Dans ce procédé, le précurseur de Cu-In est déposé par électrodépôt. Du sélénium est ensuite évaporé sous vide sur la surface du précurseur. Le film subit enfin un recuit sous atmosphère inerte pour former la phase ClSe . Pour CuInS_2 , un procédé de dépôt pour une ligne de production pilote « Sulfurcell » a été développé en 2003 au HZB, commençant par la co-pulvérisation d'un précurseur Cu-In recuit rapidement sous atmosphère soufrée.⁵⁷

2.2.2. La co-évaporation

La co-évaporation est le procédé de dépôt choisi au cours de cette thèse, dans lequel l'Institut des Matériaux Jean Rouxel est spécialisé et qui permet un bon contrôle de la composition. Le protocole de co-évaporation du laboratoire est détaillé au Chapitre 2. Les éléments Cu , In , Ga et S sont placés dans des creusets chauffés sous vide et ils vont s'évaporer puis se déposer sur le substrat également chauffé. Il existe plusieurs procédés de dépôt comprenant différentes étapes qui font l'objet d'optimisations. Ils ont été développés essentiellement pour des composés séléniés ClGSe . Historiquement, le procédé de co-évaporation de CuInSe_2 a été développé par Boeing⁵⁸ en 1982 (procédé 2 étapes) puis modifié par NREL⁵⁹ en 1994 (procédé 3 étapes). Ce dernier est le procédé le plus classique et également le plus abouti. Une discussion sur les procédés de dépôt est présentée au Chapitre 5 dans le but de les comparer.

➤ Procédé en une étape

Tous les éléments sont évaporés en même temps à des flux constants et à une température de substrat constante. Les flux sont ajustés en fonction de la composition finale désirée.

➤ Procédés en 2 étapes

Le premier procédé en deux étapes développé par Boeing⁵⁸ consiste en un dépôt d'un film ClGS riche en cuivre, suivi du dépôt d'un film pauvre en cuivre. Un procédé dérivé appelé « CURO »

("Cu-rich then Cu source off")⁶⁰ consiste à déposer uniquement de l'indium et du gallium au cours de la seconde étape pour appauvrir la couche initialement riche en cuivre.

➤ Procédés en 3 étapes

De façon générale, il s'agit du dépôt d'un premier film pauvre en cuivre, suivi d'un second riche en cuivre pour terminer par le dépôt d'un nouveau film pauvre en cuivre. Le procédé du NREL⁵⁹ est constitué d'une première étape de dépôt d'un film de $(\text{In,Ga})_x(\text{S,Se})_y$ suivi du dépôt de $\text{Cu}(\text{Se,S})$ jusqu'à former une couche CIGS avant de redéposer $(\text{In,Ga})_x(\text{S,Se})_y$ pour éviter d'avoir une couche riche en cuivre. La température du substrat peut varier d'une étape à l'autre selon les optimisations.

Les procédés de dépôts d'une couche de CIGS entraînent souvent la formation d'un gradient de gallium, surtout lors des procédés en 2 étapes précurseur + recuit après lesquels le gallium se trouve surtout au contact arrière de la couche.⁶¹ Ce gradient pourrait être bénéfique pour la récolte des porteurs générés.^{47,62,63} Selon la méthode de recuit, l'homogénéisation du gallium dans la couche ou au contraire une amplification du gradient peuvent être réalisés.

2.3. Industrialisation des cellules monojonctions CIGS

La technologie CIGS est d'ores et déjà industrialisée. L'exemple d'une ligne de production est donné dans ce paragraphe, mais ne concerne pas les cellules solaires tandem, non industrialisées pour l'instant. En passant d'une cellule solaire à un module, de nouvelles pertes d'énergie sont à prendre en compte, telles que des pertes par résistance dues à la mise en série ou parallèle des cellules, à la perte de surface active dues aux gravures ou encore des pertes dues à la qualité dégradée des couches déposées par-dessus les gravures. En Figure 11 est donné un exemple de ligne de production assez classique, au cours de laquelle trois gravures différentes sont réalisées par laser.

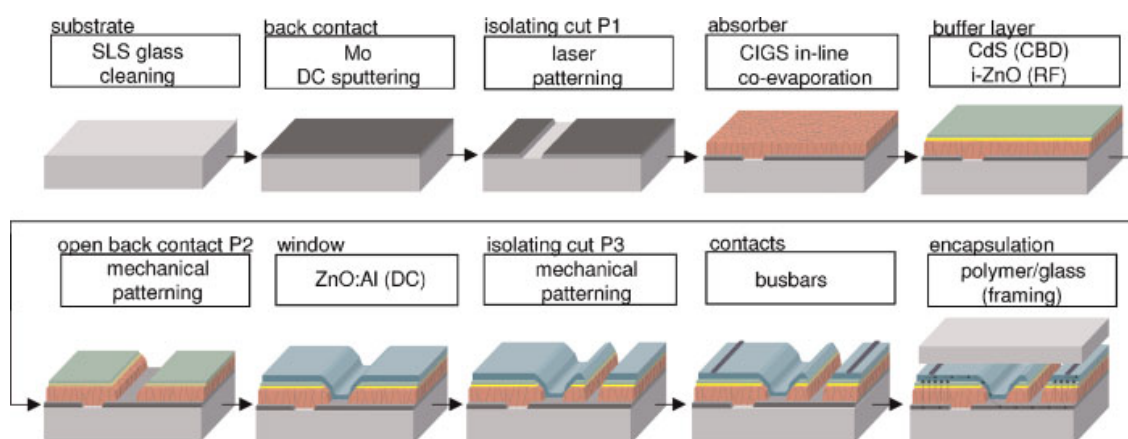


Figure 11 : Schéma d'une ligne de production de modules solaires CIGS tiré de Niki et al.⁶⁴

La première notée P1 est réalisée sur la couche de molybdène avant le dépôt de l'absorbeur, la seconde P2 est réalisée après la couche tampon jusqu'au molybdène, et la dernière P3 après le dépôt de ZnO. Les gravures P1 et P3 permettent d'isoler les cellules, tandis que la gravure P2 permet la connexion entre chaque. Par la suite, les grilles sont ajoutées et le module est encapsulé dans le but de le protéger de dégâts physiques et également de la corrosion qui se produit surtout pour les couches de ZnO et Mo. Pour l'instant, du fait des pertes engendrées par le procédé de gravure et également à une qualité inférieure de cristallisation de l'absorbeur à grande échelle, les rendements des modules commerciaux sont de l'ordre de 10-12% alors que les cellules en laboratoire ont dépassé les 20%.

3. Structure et propriétés du matériau CIGS

Les composés stœchiométriques sont décrits dans la structure chalcopyrite de groupe d'espace $I\bar{4}2d$ représentée en Figure 12. Elle est dérivée de la structure sphalérite ZnS, elle-même dérivée de la structure diamant. Les cations forment un réseau tétraédrique et les anions se placent aux centres des tétraèdres. Les cations étant de nature différente (Cu^+ , In^{3+} , Ga^{3+}), les liaisons avec le soufre sont de différentes longueurs et entraînent une déformation des tétraèdres de sorte que le rapport des paramètres de maille c/a est différent de la valeur idéale 2 et que les angles sont différents de $109,47^\circ$. Les atomes occupent des positions spéciales : les cations monovalents Cu en position 4a (0 0 0), les cations trivalents In et Ga en position 4b (0 0 $\frac{1}{2}$) et les anions sur le site 8d ($x \frac{1}{4} \frac{1}{8}$) dont la position x est différente de ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}$) et dépend de la nature des cations environnants. Les paramètres de maille varient en fonction de la composition en suivant la loi de Vegard : lorsque les atomes sont plus petits (Ga plus petit que In et Se plus petit que S), la maille se contracte et les paramètres diminuent. Conjointement, le gap du matériau varie également en fonction de la composition entre 1,54 eV pour CuInS_2 et 2,43 eV pour CuGaS_2 et de la même façon pour les sélénures entre 1 eV pour CuInSe_2 et 1,68 eV pour CuGaSe_2 .⁶⁵

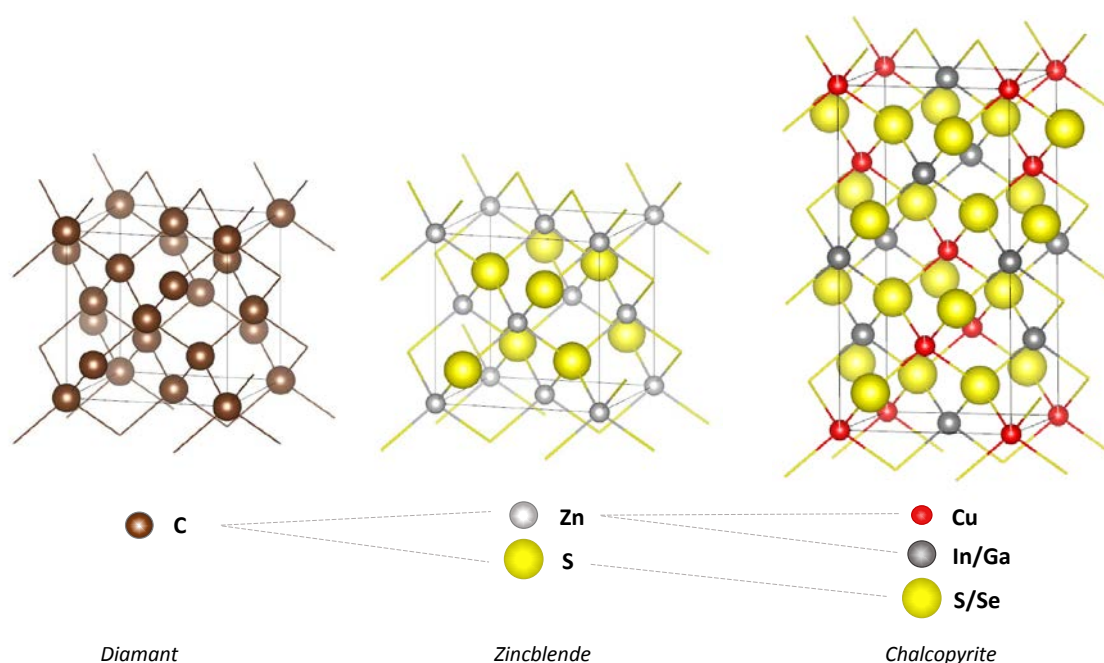


Figure 12 : Représentation de la structure chalcopyrite et de son affiliation

Le gap d'un alliage $A_{1-x}B_x$ peut être déterminé par une approximation linéaire à partir des gaps des deux matériaux, corrigé avec une constante de flexion optique b tel que :

$$E_g(x) = (1 - x) E_g(A) + x E_g(B) + bx(1 - x)^{66}$$

Ainsi, les gaps des composés CIGS_{Se} en fonction de la composition ont été calculés et sont représentés en Figure 13. Le gap visé pour une application aux cellules tandem peut être obtenu pour une composition $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$, qui sera donc la composition d'intérêt pour la synthèse des couches minces. Si les sulfures sont privilégiés pour obtenir des matériaux de grands gaps, des études sur des substitutions sont réalisées sur les sélénures pour augmenter le gap ainsi que sur des composés mixtes sulfure/sélénium.

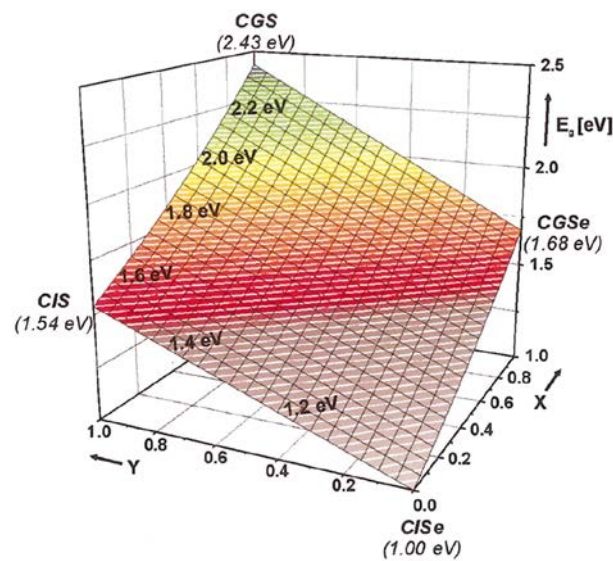


Figure 13 : Évolution du gap de CIGS,Se en fonction de la composition tirée de Bär et al. ⁶⁵

Le gap optique direct des matériaux $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ et leurs coefficients d'absorption élevés (de l'ordre de $10^4 / 10^5 \text{ cm}^{-1}$) en font un matériau idéal en tant qu'absorbeur d'une cellule solaire. Une très fine épaisseur (1 à 2 μm) suffit à absorber la quasi-totalité du spectre solaire. L'absorption peut être donnée de façon simplifiée par la formule suivante ⁶⁷, rendant compte de la dépendance avec le gap du matériau :

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g}$$

Intrinsèquement, le matériau CIGS_{Se} est dopé p avec une densité de porteurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} : des défauts cristallins génèrent des états accepteurs. Les défauts possibles dans ce matériau sont des lacunes notées v_{Cu} , v_{In} , v_{Ga} , v_{S} ou des substitutions de cations notées par exemple Ga_{Cu} et In_{Cu} et vice et versa, et en considérant les charges tel que $2v_{\text{Cu}}^- + \text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}$. Il a été montré que le dopage p est surtout dû aux lacunes v_{Cu}^- dont l'énergie de formation est moins importante que celles des substitutions. ⁶⁸ Dans le cas des composés purs indium CISE et CIS, il est possible d'obtenir un dopage de type n à cause des lacunes de sélénium qui forment des états donneurs, alors que les composés purs gallium CGSe et CGS ne semblent pas sensibles et restent de type p dans les mêmes conditions. ^{69,70} Pour garder la conductivité de type p , les synthèses de

CIGSSe sont donc préférentiellement réalisées avec un excès de soufre ou sélénium afin d'éviter toute lacune.

Des phases secondaires avec des déficits en cuivre par rapport à la phase CIGSe sont décrites dans la littérature, et le domaine de stabilité de la phase chalcopryrite semble plus large pour les composés séléniés que soufrés. Ces domaines de phases et les limites associées sont toujours discutés car ils dépendent des méthodes de synthèse et des températures appliquées. Dans le cas des séléniures, des composés déficitaires appelés « 1-3-5 » pour CuGa_3Se_5 et CuIn_3Se_5 et « 1-5-8 » pour CuGa_5Se_8 et CuIn_5Se_8 ont tous été décrits dans une structure dérivée de la stannite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$.^{71,72} Dans le cas des sulfures, les composés 1-3-5 correspondants ont très longtemps été déclarés comme inexistant. Plus récemment, des études ont confirmé l'existence d'un composé CuGa_3S_5 introduisant un doute sur le domaine de stabilité des composés purs gallium.^{39,73} Les composés 1-5-8 soufrés, quant à eux, existent avec CuIn_5S_8 décrit dans la structure thiospinelle⁷⁴, tandis qu'encore une fois, la structure du composé pur gallium CuGa_5S_8 est floue et a été décrite dans différentes structures, mais plus récemment et majoritairement dans la structure pseudo-stannite³⁹. S'il existe plusieurs études sur les composés soufrés purs gallium et purs indium, il existe beaucoup moins d'études sur les composés mixtes indium/gallium. Le Chapitre 3 de cette thèse éclaire les domaines de stabilité pour différentes compositions.

4. Problématique de la thèse et démarche suivie

Les limitations d'une cellule solaire CIGS pur soufre avec un gap élevé de 1,7 eV concernent avant tout l'ingénierie de bandes entre les différentes interfaces mises en jeu par l'empilement des couches. Un changement de l'empilement classique, notamment de la couche tampon, est requis pour améliorer les rendements du dispositif. Pour l'amélioration de l'absorbeur, le domaine de stabilité de la structure chalcopryrite reste assez flou concernant les composés CIGS par rapport au domaine de stabilité de CIGSe qui a été plus étudié. Notamment les phases pauvres en cuivre dénotées OVC et qui semblent bénéfiques lorsqu'elles se trouvent à la surface supérieure de la couche pour les cellules CIGSe ne semblent pas exister dans le cas des sulfures. Les propriétés et structures de ces phases restent encore assez mal déterminées.

Cette thèse propose donc une approche « matériau » pour répondre à la problématique d'amélioration du rendement de la cellule solaire, en étudiant fondamentalement les structures et propriétés des phases CIGS par une approche cristallographique, puis en tirant les informations utiles à l'amélioration du dépôt de couches minces par co-évaporation. Elle peut donc être divisée en deux parties distinctes, une sur les composés dits « massifs » (cristaux et poudres) et l'autre sur les couches minces, et pourtant liées entre elles dans un effort de détermination des propriétés opto-électroniques en fonction d'une composition et d'une structure données.

5. Références du Chapitre 1

- (1) Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL
<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed Oct 8, 2019).
- (2) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P - n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32 (3), 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- (3) Gibelli, F.; Lombez, L.; Guillemoles, J.-F. Hot-Carrier Solar Cells: Modeling Carrier Transport. In *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics*; Elsevier, 2019; pp 53–92. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814501-2.00004-9>.
- (4) White, T. P.; Lal, N. N.; Catchpole, K. R. Tandem Solar Cells Based on High-Efficiency c-Si Bottom Cells: Top Cell Requirements for >30% Efficiency. *IEEE J. Photovolt.* **2014**, 4 (1), 208–214. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2013.2283342>.
- (5) NEDO: World's Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell https://www.nedo.go.jp/english/news/AA5en_100109.html (accessed Oct 16, 2019).
- (6) Bremner; Levy, M. Y.; Honsberg, C. B. Analysis of Tandem Solar Cell Efficiencies under {AM1.5G} Spectrum Using a Rapid Flux Calculation Method. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2008**, 16, 225–233. <https://doi.org/10.1002/pip.799>.
- (7) Essig, S.; Allebé, C.; Remo, T.; Geisz, J. F.; Steiner, M. A.; Horowitz, K.; Barraud, L.; Ward, J. S.; Schnabel, M.; Descoeudres, A.; et al. Raising the One-Sun Conversion Efficiency of III–V/Si Solar Cells to 32.8% for Two Junctions and 35.9% for Three Junctions. *Nat. Energy* **2017**, 2 (9), 17144. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.144>.
- (8) Lal, N. N.; Dkhissi, Y.; Li, W.; Hou, Q.; Cheng, Y.-B.; Bach, U. Perovskite Tandem Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7 (18), 1602761. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602761>.
- (9) Vidal, E. V. Fabrication, Characterization and Simulation of III-V on Si Multi-Junction Solar Cells. **2018**.
- (10) Abou-Ras, D.; Wagner, S.; Stanbery, B. J.; Schock, H.-W.; Scheer, R.; Stolt, L.; Siebentritt, S.; Lincot, D.; Eberspacher, C.; Kushiya, K.; et al. Innovation Highway: Breakthrough Milestones and Key Developments in Chalcopyrite Photovoltaics from a Retrospective Viewpoint. *Thin Solid Films* **2017**, 633, 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.005>.
- (11) Wagner, S.; Shay, J. L.; Migliorato, P.; Kasper, H. M. CuInSe₂/CdS Heterojunction Photovoltaic Detectors. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 25 (8), 434–435. <https://doi.org/10.1063/1.1655537>.
- (12) Shay, J. L.; Wagner, S.; Kasper, H. M. Efficient CuInSe₂/CdS Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1975**, 27 (2), 89–90. <https://doi.org/10.1063/1.88372>.
- (13) Lewerenz, H. J.; Goslowsky, H.; Husemann, K.-D.; Fiechter, S. Efficient Solar Energy Conversion with CuInS₂. *Nature* **1986**, 321 (6071), 687–688. <https://doi.org/10.1038/321687a0>.
- (14) Nakabayashi, T.; Miyazawa, T.; Hashimoto, Y.; Ito, K. Over 10% Efficient CuInS₂ Solar Cell by Sulfurization. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1997**, 49 (1–4), 375–381. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00090-1).
- (15) Hiroi, H.; Iwata, Y.; Adachi, S.; Sugimoto, H.; Yamada, A. New World-Record Efficiency for Pure-Sulfide Cu(In,Ga)S₂ Thin-Film Solar Cell With Cd-Free Buffer Layer via KCN-Free Process. *IEEE J. Photovolt.* **2016**, 6 (3), 760–763. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2537540>.
- (16) Nakamura, M.; Yamaguchi, K.; Kimoto, Y.; Yasaki, Y.; Kato, T.; Sugimoto, H. Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%. *IEEE J. Photovolt.* **2019**, 9 (6), 1863–1867. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218>.
- (17) Kaigawa, R.; Neisser, A.; Klenk, R.; Lux-Steiner, M.-C. Improved Performance of Thin Film Solar Cells Based on Cu(In,Ga)S₂. *Thin Solid Films* **2002**, 415 (1–2), 266–271. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00554-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00554-0).

- (18) Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley–Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>.
- (19) Topič, M.; Geisthardt, R. M.; Sites, J. R. Performance Limits and Status of Single-Junction Solar Cells With Emphasis on CIGS. *IEEE J. Photovolt.* **2015**, *5* (1), 360–365. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2359135>.
- (20) Klenk, R. Characterisation and Modelling of Chalcopyrite Solar Cells. *Thin Solid Films* **2001**, *387* (1), 135–140. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01736-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01736-3).
- (21) Scheer, R.; Schock, H.-W. *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*; John Wiley & Sons, 2011.
- (22) Kazmerski, L. L.; Wagner, S.; Coutts, T. J.; Meakin, J. D. Current Topics in Photovoltaics. *Eds TJ Coutts JD Meakin Acad. Press Lond.* **1985**.
- (23) Siebentritt, S.; Rau, U. *Wide-Gap Chalcopyrites*; 2006; Vol. 86. <https://doi.org/10.1007/b105644>.
- (24) Kronik, L.; Cahen, D.; Schock, H. W. Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Solar Cell Performance. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (1), 31–36. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:1<31::AID-ADMA31>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:1<31::AID-ADMA31>3.0.CO;2-3).
- (25) Luck, I.; Kneisel, J.; Siemer, K.; Bruns, J.; Scheer, R.; Klenk, R.; Janke, N.; Bräunig, D. Influence of Na on the Properties of Cu-Rich Prepared CuInS₂ Thin Films and the Performance of Corresponding CuInS₂/CdS/ZnO Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *67* (1), 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00275-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00275-0).
- (26) Kaigawa, R.; Wada, T.; Bakehe, S.; Klenk, R. Three-Stage Evaporation of Cu(In,Ga)S₂ Solar Cell Absorber Films without KCN Treatment and Na Control. *Thin Solid Films* **2006**, *511–512*, 430–433. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.073>.
- (27) Balestrieri, M.; Achard, V.; Hildebrandt, T.; Lombez, L.; Jubault, M.; Posada, J.; Lincot, D.; Donsanti, F. Structural Characterization of Coevaporated Cu(In,Ga)Se₂ Absorbers Deposited at Low Temperature. *J. Alloys Compd.* **2019**, *794*, 654–661. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.135>.
- (28) Wang, Y.-C.; Wu, T.-T.; Chueh, Y.-L. A Critical Review on Flexible Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) Solar Cells. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *234*, 329–344. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.066>.
- (29) Merdes: Cu (In, Ga) S₂ BASED SOLAR CELLS ON In₂O₃:... - Google Scholar https://scholar.google.fr/scholar?q=related:wln4Rmpe6vUJ:scholar.google.com/&scioq=&hl=fr&as_sdt=0,5#d=gs_cit&u=%2Fscholar%3Fq%3Dinfo%3Awln4Rmpe6vUJ%3Ascholar.google.com%2F%26output%3Dcite%26scirp%3D0%26hl%3Dfr (accessed Oct 16, 2019).
- (30) Schmid, M.; Klaer, J.; Klenk, R.; Topič, M.; Krč, J. Stability of Plasmonic Metal Nanoparticles Integrated in the Back Contact of Ultra-Thin Cu(In,Ga)S₂ Solar Cells. *Thin Solid Films* **2013**, *527*, 308–313. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.023>.
- (31) Kaigawa, R.; Funahashi, K.; Fujie, R.; Wada, T.; Merdes, S.; Caballero, R.; Klenk, R. Tandem Solar Cells with Cu(In,Ga)S₂ Top Cells on ZnO Coated Substrates. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94* (11), 1880–1883. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.06.029>.
- (32) Xia, J.; Liu, Y.; Qiu, X.; Mao, Y.; He, J.; Chen, L. Solvothermal Synthesis of Nanostructured CuInS₂ Thin Films on FTO Substrates and Their Photoelectrochemical Properties. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *136* (2), 823–830. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.005>.
- (33) Santhosh, M. V.; Deepu, D. R.; Sudha Kartha, C.; Rajeev Kumar, K.; Vijayakumar, K. P. All Sprayed ITO-Free CuInS₂/In₂S₃ Solar Cells. *Sol. Energy* **2014**, *108*, 508–514. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.07.001>.
- (34) Zhuang, M. X.; Wei, A. X.; Zhao, Y.; Liu, J.; Yan, Z. Q.; Liu, Z. Morphology-Controlled Growth of Special Nanostructure CuInS₂ Thin Films on an FTO Substrate and Their Application in Thin Film Solar Cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (1), 806–814. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.042>.

- (35) Theresa John, T.; Mathew, M.; Sudha Kartha, C.; Vijayakumar, K. P.; Abe, T.; Kashiwaba, Y. CuInS₂/In₂S₃ Thin Film Solar Cell Using Spray Pyrolysis Technique Having 9.5% Efficiency. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *89* (1), 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.12.005>.
- (36) Moon, S. H.; Park, S. J.; Hwang, Y. J.; Lee, D.-K.; Cho, Y.; Kim, D.-W.; Min, B. K. Printable, Wide Band-Gap Chalcopyrite Thin Films for Power Generating Window Applications. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4408. <https://doi.org/10.1038/srep04408>.
- (37) Choi, J. H.; Kim, K.; Eo, Y.-J.; Park, J. H.; Gwak, J.; Ahn, S.-K.; Cho, A.; Ahn, S.; Cho, J.-S.; Shin, K.; et al. Wide-Bandgap CuGaSe₂ Thin Film Solar Cell Fabrication Using ITO Back Contacts. *Vacuum* **2015**, *120*, 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.06.016>.
- (38) Gloeckler, M.; Sites, J. R. Efficiency Limitations for Wide-Band-Gap Chalcopyrite Solar Cells. *Thin Solid Films* **2005**, *480–481*, 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.018>.
- (39) Ueda, K.; Maeda, T.; Wada, T. Crystallographic and Optical Properties of CuGa₃S₅, CuGa₃Se₅ and CuIn₃(S,Se)₅ and CuGa₃(S,Se)₅ Systems. *Thin Solid Films* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.036>.
- (40) Merdes, S.; Osterloh, F.; Sáez-Araoz, R.; Klaer, J.; Klenk, R.; Dittrich, T. Surface Photovoltage Analyses of Cu(In,Ga)S₂/CdS and Cu(In,Ga)S₂/In₂S₃ Photovoltaic Junctions. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (21), 213902. <https://doi.org/10.1063/1.4807889>.
- (41) Barreau, N. Indium Sulfide and Relatives in the World of Photovoltaics. *Sol. Energy* **2009**, *83* (3), 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2008.08.008>.
- (42) Ennaoui, A.; Bär, M.; Klaer, J.; Kropp, T.; Sáez-Araoz, R.; Lux-Steiner, M. C. Highly-Efficient Cd-Free CuInS₂ Thin-Film Solar Cells and Mini-Modules with Zn(S,O) Buffer Layers Prepared by an Alternative Chemical Bath Process. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2006**, *14* (6), 499–511. <https://doi.org/10.1002/pip.682>.
- (43) Merdes, S.; Sáez-Araoz, R.; Ennaoui, A.; Klaer, J.; Lux-Steiner, M. Ch.; Klenk, R. Recombination Mechanisms in Highly Efficient Thin Film Zn(S,O)/Cu(In,Ga)S₂ Based Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (21), 213502. <https://doi.org/10.1063/1.3266829>.
- (44) Persson, C.; Platzer-Björkman, C.; Malmström, J.; Törndahl, T.; Edoff, M. Strong Valence-Band Offset Bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Enhances $\text{p}^+\text{-Type}$ Nitrogen Doping of ZnO-like Alloys. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (14), 146403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.146403>.
- (45) Calderón, C.; Oyola, J. S.; Bartolo-Pérez, P.; Gordillo, G. Studies in CuInS₂ Based Solar Cells, Including ZnS and In₂S₃ Buffer Layers. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, *16* (6), 1382–1387. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.011>.
- (46) Bär, M.; Ennaoui, A.; Klaer, J.; Sáez-Araoz, R.; Kropp, T.; Weinhardt, L.; Heske, C.; Schock, H.-W.; Fischer, Ch.-H.; Lux-Steiner, M. C. The Electronic Structure of the [Zn(S,O)/ZnS]/CuInS₂ Heterointerface – Impact of Post-Annealing. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *433* (1), 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.11.022>.
- (47) Hiroi, H.; Iwata, Y.; Sugimoto, H.; Yamada, A. Progress Toward 1000-MV Open-Circuit Voltage on Chalcopyrite Solar Cells. *IEEE J. Photovolt.* **2016**, *6* (6), 1630–1634. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2598263>.
- (48) Glatzel, Th.; Steigert, H.; Sadewasser, S.; Klenk, R.; Lux-Steiner, M. Ch. Potential Distribution of Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Solar Cell Cross-Sections Measured by Kelvin Probe Force Microscopy. *Thin Solid Films* **2005**, *480–481*, 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.065>.
- (49) Aksu, S.; Pinarbasi, M. Electrodeposition Methods and Chemistries for Deposition of CIGS Precursor Thin Films. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; 2011; pp 000310–000314. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2011.6185907>.
- (50) Duchatelet, A.; Letty, E.; Jaime-Ferrer, S.; Grand, P.-P.; Mollica, F.; Naghavi, N. The Impact of Reducing the Thickness of Electrodeposited Stacked Cu/In/Ga Layers on the

- Performance of CIGS Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *162*, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.12.045>.
- (51) Calixto, M. E.; Dobson, K. D.; McCandless, B. E.; Birkmire, R. W. Controlling Growth Chemistry and Morphology of Single-Bath Electrodeposited Cu (In , Ga) Se₂ Thin Films for Photovoltaic Application. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (6), G521–G528. <https://doi.org/10.1149/1.2186764>.
 - (52) Todorov, T. K.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Mitzi, D. B. Solution-Processed Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Absorber Yielding a 15.2% Efficient Solar Cell. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21* (1), 82–87. <https://doi.org/10.1002/pip.1253>.
 - (53) Park, S. J.; Cho, J. W.; Lee, J. K.; Shin, K.; Kim, J.-H.; Min, B. K. Solution Processed High Band-Gap CuInGaS₂ Thin Film for Solar Cell Applications: Solution Processed High Band-Gap CuInGaS₂ Thin Film. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2014**, *22* (1), 122–128. <https://doi.org/10.1002/pip.2354>.
 - (54) Klenk, R.; Walter, T.; Schock, H.-W.; Cahen, D. A Model for the Successful Growth of Polycrystalline Films of CuInSe₂ by Multisource Physical Vacuum Evaporation. *Adv. Mater.* **1993**, *5* (2), 114–119. <https://doi.org/10.1002/adma.19930050209>.
 - (55) Schmid, D.; Ruckh, M.; Grunwald, F.; Schock, H. W. Chalcopyrite/Defect Chalcopyrite Heterojunctions on the Basis of CuInSe₂. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73* (6), 2902–2909. <https://doi.org/10.1063/1.353020>.
 - (56) Kapur, V. K.; Choudary, U. V.; Chu, A. K. P. Process of Forming a Compound Semiconductive Material. US4581108A, April 8, 1986.
 - (57) Meeder, A.; Schmidt-Weber, P.; Hornauer, U.; Förster, D.; Schubert, T.; Neisser, A.; Merdes, S.; Mainz, R.; Klenk, R. High Voltage Cu(In,Ga)S₂ Solar Modules. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (21), 7534–7536. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.096>.
 - (58) Mickelsen, R. A.; Chen, W. S. Methods for Forming Thin-Film Heterojunction Solar Cells from I-III-VI₂. US4335266A, June 15, 1982.
 - (59) Noufi, R.; Gabor, A. M.; Tuttle, J. R.; Tennant, A. L.; Contreras, M. A.; Albin, D. S.; Carapella, J. J. Method of Fabricating High-Efficiency Cu(In,Ga)(SeS)₂ Thin Films for Solar Cells. US5441897A, August 15, 1995.
 - (60) Kessler, J.; Scholdstrom, J.; Stolt, L. Rapid Cu(In,Ga)Se/Sub 2/ Growth Using “End Point Detection.” In *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*; IEEE: Anchorage, AK, USA, 2000; pp 509–512. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2000.915883>.
 - (61) Neisser, A.; Hengel, I.; Klenk, R.; Matthes, Th. W.; Álvarez-García, J.; Pérez-Rodríguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Lux-Steiner, M.-Ch. Effect of Ga Incorporation in Sequentially Prepared CuInS₂ Thin Film Absorbers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *67* (1), 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00268-3](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00268-3).
 - (62) Mainz, R.; Streicher, F.; Abou-Ras, D.; Sadewasser, S.; Klenk, R.; Lux-Steiner, M. Ch. Combined Analysis of Spatially Resolved Electronic Structure and Composition on a Cross-Section of a Thin Film Cu(In_{1-x}Ga_x)S₂ Solar Cell. *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206* (5), 1017–1020. <https://doi.org/10.1002/pssa.200881216>.
 - (63) Lundberg, O.; Edoff, M.; Stolt, L. The Effect of Ga-Grading in CIGS Thin Film Solar Cells. *Thin Solid Films* **2005**, *480–481*, 520–525. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.080>.
 - (64) Niki, S.; Contreras, M.; Repins, I.; Powalla, M.; Kushiya, K.; Ishizuka, S.; Matsubara, K. CIGS Absorbers and Processes. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2010**, *18* (6), 453–466. <https://doi.org/10.1002/pip.969>.
 - (65) Bär, M.; Bohne, W.; Röhrich, J.; Strub, E.; Lindner, S.; Lux-Steiner, M. C.; Fischer, Ch.-H.; Niesen, T. P.; Karg, F. Determination of the Band Gap Depth Profile of the Penterary Cu(In(1-X)GaX)(SYSe(1-Y))₂ Chalcopyrite from Its Composition Gradient. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96* (7), 3857–3860. <https://doi.org/10.1063/1.1786340>.

- (66) Wei, S.; Zunger, A. Band Offsets and Optical Bowings of Chalcopyrites and Zn-based II-VI Alloys. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78* (6), 3846–3856. <https://doi.org/10.1063/1.359901>.
- (67) Morales-Acevedo, A. Effective Absorption Coefficient for Graded Band-Gap Semiconductors and the Expected Photocurrent Density in Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (1), 41–44. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.02.015>.
- (68) Zhang, S. B.; Wei, S.-H.; Zunger, A.; Katayama-Yoshida, H. Defect Physics of the CuInSe_2 Chalcopyrite Semiconductor. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (16), 9642–9656. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>.
- (69) Siebentritt, S.; Igalson, M.; Persson, C.; Lany, S. The Electronic Structure of Chalcopyrites—Bands, Point Defects and Grain Boundaries. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2010**, *18* (6), 390–410. <https://doi.org/10.1002/pip.936>.
- (70) Tell, B.; Shay, J. L.; Kasper, H. M. Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of CuGaS_2 and CuInS_2 . *Phys. Rev. B* **1971**, *4* (8), 2463–2471. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.2463>.
- (71) Lehmann, S.; Marrón, D. F.; León, M.; Feyerherm, R.; Dudzik, E.; Friedrich, E. J.; Tovar, M.; Tomm, Y.; Wolf, C.; Schorr, S.; et al. Long-Range Structure of $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_3\text{Se}_5$: A Complementary Neutron and Anomalous x-Ray Diffraction Study. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109* (1), 013518. <https://doi.org/10.1063/1.3524183>.
- (72) Lehmann, S.; Marrón, D. F.; Tovar, M.; Tomm, Y.; Wolf, C.; Schorr, S.; Schedel-Niedrig, T.; Arushanov, E.; Lux-Steiner, M. C. A Structural Study on the CuGaSe_2 -Related Copper-Poor Materials CuGa_3Se_5 and CuGa_5Se_8 : Thin-Film vs. Bulk Material. *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206* (5), 1009–1012. <https://doi.org/10.1002/pssa.200881221>.
- (73) Bailey, C. L.; Liborio, L.; Mallia, G.; Tomić, S.; Harrison, N. M. Defect Physics of CuGaS_2 . *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (20), 205214. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205214>.
- (74) Gastaldi, L.; Scaramuzza, L. Single-Crystal Structure Analysis of the Spinel Copper Pentaindium Octasulphide. *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36* (11), 2751–2753. <https://doi.org/10.1107/S0567740880009880>.

Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des échantillons

Dans ce chapitre, une première partie est consacrée à la description des protocoles de synthèse des échantillons massifs et des dépôts de couches minces ainsi que la fabrication des cellules solaires. Les principales techniques de caractérisation utilisées sont présentées dans une deuxième partie, en insistant surtout sur les particularités de nos échantillons : leur préparation avant analyse, les caractéristiques des atomes analysés (Cu, In, Ga, S), les spécificités d'une couche mince par rapport à une poudre et à un monocristal... Pour faire un lien entre les échantillons obtenus sous ces différentes mises en forme, il faut tout d'abord s'assurer qu'ils sont comparables et donc de même composition et de même structure. Enfin, les caractérisations de cellules solaires au laboratoire sont détaillées dans une troisième partie.

1. Synthèses

1.1. Synthèse des échantillons massifs

Les poudres et cristaux présentés dans cette thèse ont été préparés par voie céramique. Le protocole est amplement inspiré de celui utilisé à l'IMN par Marc Souilah pour CIGSe¹ et de ce que l'on peut trouver plus largement dans la littérature.² Ces protocoles sont empiriques et s'appuient sur des méthodes de synthèse déjà existantes pour des matériaux similaires et sur des diagrammes de phases des composés binaires. Il reste assez difficile de juger de la pertinence des temps et températures choisis sans faire une étude spécifique sur la méthode de synthèse, mais qui n'est pas le propos de la thèse.

Le protocole de synthèse choisi se fait à partir des corps purs simples. Il faut mentionner que le cuivre se présente sous forme de poudre, le soufre sous forme de « paillettes » et l'indium et gallium en petites billes et copeaux de métal. Les réactifs ne sont pas broyés initialement à cause des formes métalliques compactes, d'autant plus que le gallium a une température de fusion très proche de la température ambiante et qu'il risque de s'étaler sur la verrerie. Les réactifs purs sont donc introduits dans un tube en silice de 1 cm de diamètre et 11 cm de longueur qui est ensuite scellé sous vide. Un très léger excès de soufre est systématiquement ajouté pour compenser le soufre qui passe en phase vapeur. Une précaution doit cependant être apportée quant à la quantité de matière introduite dans le tube car celui-ci peut exploser si la pression à l'intérieur, due au soufre, devient trop importante. La masse totale est donc calculée pour être toujours d'environ 500 mg. D'autre part, afin d'éviter une éventuelle réaction entre la silice et les réactifs, le tube est préalablement carboné par craquage d'acétone déposée sur la paroi intérieure, puis chauffée sous un chalumeau pour former une couche de carbone protectrice sur la surface intérieure. Les tubes sont ensuite placés dans des fours tubulaires avec une légère inclinaison, afin de regrouper tous les réactifs au fond du tube, et chauffés à haute température selon le protocole schématisé sur la Figure 1.

À la fin de cette première synthèse, le produit est rarement pur et un voire plusieurs recuits sont souvent nécessaires pour améliorer la cristallinité et l'homogénéité du produit. Le recuit consiste à broyer le produit de la première synthèse et le mettre en forme de pastille afin d'améliorer le mélange et le contact entre les éléments. Puis la pastille est une nouvelle fois introduite dans un tube en silice scellé sous vide puis chauffée toujours selon le même protocole. Au fur et à mesure des essais, le protocole a été simplifié par rapport à ceux de la littérature : les paliers de températures ont été enlevés et les rampes de température accélérées au profit d'un palier à haute température plus long.

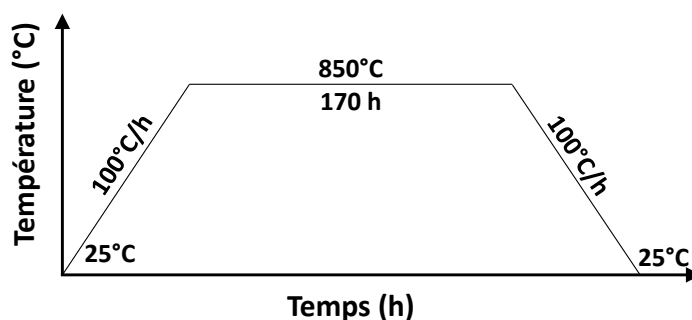


Figure 1 : Programme de températures du four tubulaire pour la synthèse et le recuit des échantillons massifs

D'autres méthodes de synthèse ont été testées au cours de cette thèse pour essayer de réduire le temps de synthèse (Figure 2) :

- la voie céramique en partant des binaires de sulfures : le protocole de synthèse reste le même qu'en partant des corps purs mais les réactifs sont cette fois les binaires Cu_2S et Ga_2S_3 commerciaux et In_2S_3 synthétisé au laboratoire. En partant directement des réactifs binaires, on souhaite favoriser et accélérer la réaction sans passer par les étapes de leurs formations. En gardant le même protocole de chauffe, aucune amélioration notable du produit final n'a été constatée.
- la mécanosynthèse : les réactifs (éléments purs ou binaires) sont insérés sous boîte à gants dans une jarre en zircone contenant des billes de 10 mm de diamètre avec un rapport de la masse du produit sur la masse des billes de 1/4. La jarre hermétiquement fermée est ensuite placée dans un broyeur planétaire Premium Line à 800 tours/min pendant 30 min. Ce protocole est inspiré par celui utilisé par l'équipe de Maeda.³ Cette étape est suivie par un recuit classique dans un tube scellé. En partant des corps purs, une perte des métaux de gallium et indium se collant aux parois de la jarre et des billes a posé problème (leurs températures de fusion étant faibles). En partant des binaires sulfures, l'homogénéisation du produit final a été plus difficile à obtenir malgré un recuit.
- la sulfuration dans un four H_2S : les réactifs sont cette fois-ci les oxydes CuO , In_2O_3 et Ga_2O_3 placés dans une nacelle en graphite introduite dans un four sous un flux Ar ou H_2S . La montée et descente en température sont faites sous flux d'argon et la synthèse sous flux de H_2S (réducteur) lors d'un palier de 3h à 900°C. La synthèse est encore suivie d'un recuit classique. Systématiquement, les produits obtenus par cette méthode étaient déficitaires en gallium, ce qui signifie qu'il y a une perte possible de Ga_2O_3 dans le four.

| Céramique | Mécanosynthèse | Sulfuration |
|---|--|--|
|  |  |  |
| À partir des réactifs purs (ou des sulfures) Dans un tube scellé 850°C pendant 170h | À partir des réactifs purs (ou des sulfures) Broyeur planétaire à 800 tours/min pendant 30 min | À partir des oxydes CuO, In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ Sous flux H ₂ S 900°C pendant 3h |
| Recuit nécessaire pour tous les échantillons : 170h à 850°C | | |

Figure 2 : Comparaison des 3 différentes méthodes de synthèse utilisées pour la synthèse des composés massifs : la voie céramique, la mécanosynthèse et la sulfuration dans un four H₂S

Finalement, la méthode de la voie céramique à partir des réactifs purs a été retenue et semble la plus simple à mettre en œuvre pour avoir un produit bien cristallisé, sans perte de réactifs aux différentes étapes.

L'obtention des monocristaux est quant à elle assez aléatoire. Pour pouvoir effectuer des analyses par diffraction des rayons X, il faut des cristaux de l'ordre de 10 à 100 μm . Parfois, il est possible d'en trouver après recuits à la surface des pastilles ou dans la poudre. Dans le cas contraire, une recristallisation avec du diiode (I₂) utilisé en tant qu'agent de transport est réalisée. Pour cela, environ 250 mg du produit avec environ 30 mg d'I₂ sont insérés dans un tube en silice plongé dans l'azote liquide lors de la mise sous vide. Les tubes sont chauffés de nouveau avec le protocole de chauffe classique. Les résultats sont imprévisibles, si dans la plupart des cas cela a permis d'analyser la structure des monocristaux, parfois la poudre n'a pas recristallisé et parfois au contraire la taille des cristaux était trop grande pour l'analyse par diffraction des rayons X.

1.2. Co-évaporation de couches minces

Les couches minces de CIGS sont synthétisées dans un bâti de co-évaporation BAK-640 sous vide dynamique ($P \approx 10^{-6}$ mbar) représenté en Figure 3. Les éléments Cu, In, Ga et S sont condensés sur un substrat en verre sodo-calcique (1 mm d'épaisseur) recouvert d'une couche mince de molybdène (400 nm) déposée par pulvérisation cathodique à l'IMN. La nature finale (composition, morphologie, épaisseur, ...) de la couche mince de CIGS est extrêmement dépendante des conditions de croissance. Il est donc indispensable de parfaitement contrôler un grand nombre de paramètres de synthèse, mais aussi d'en comprendre l'influence afin d'en hiérarchiser l'importance. Les sources contenant les réactifs sont préalablement préchauffés jusqu'à atteindre la température visée pendant environ 1 h. Au cours de cette préchauffe, les substrats sont protégés par un cache (appelé « shutter »). Les températures de consigne sont imposées par le logiciel du bâti et la température réelle est donnée par plusieurs thermocouples placés aux niveaux des sources et au contact avec le substrat par le dessus. La régulation des températures est assurée par la puissance imposée sauf pour la chauffe des substrats qui sont chauffés par lampe infrarouge. Dans ce cas-là, la puissance nécessaire à maintenir la température est

dépendante de l'émissivité du matériau : si le matériau émet plus de chaleur, la puissance à apporter pour garder une température constante est plus importante. Une fois les températures désirées atteintes, le dépôt commence avec l'ouverture du shutter. Il est possible de faire des dépôts sur trois plaques type lames de microscope (75x25x1 mm³) notés A, B, C. Aucun changement significatif de composition selon l'emplacement sur le porte-substrat n'a été détecté par EDX et le dépôt est donc considéré comme homogène sur toute la surface des substrats. Cette homogénéité latérale est principalement due à la grande distance sources-substrats d'environ 60 cm.

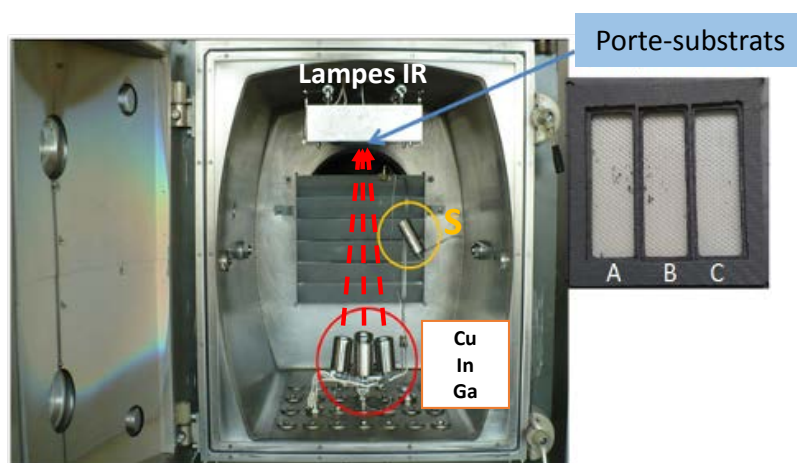


Figure 3 : Bâti de co-évaporation BAK-640

Au préalable, un travail d'étalonnage des flux d'évaporation en fonction des températures des sources de Cu, de Ga et d'In a été réalisé à l'aide d'une micro-balance à quartz (Figure 4). Les conditions de cet étalonnage diffèrent légèrement des conditions du dépôt réel : le cristal est placé en dessous du porte-substrat et le soufre n'est pas évaporé (la quantité de soufre insérable dans le creuset serait consommée avant la fin de l'étalonnage).

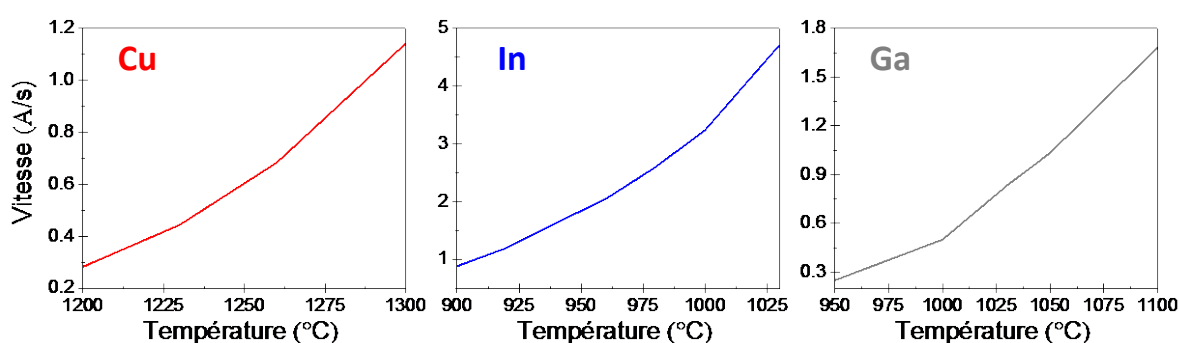


Figure 4 : Étalonnages des vitesses de dépôt des différents métaux Cu, In et Ga en Å/s en fonction de la température apportée à la source en °C.

Grâce à ces données, il est possible de déterminer par le calcul la vitesse de dépôt de chaque élément correspondant à une température de chauffe pour une composition visée ainsi que le temps total de dépôt pour une épaisseur visée. Le flux pour chaque métal est donné par la formule suivante :

$$\Phi = r \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot N_A$$

Φ : flux en atomes.cm⁻².s⁻¹

r : vitesse de dépôt en Å. s⁻¹

ρ : masse volumique en g.cm⁻³

M : masse molaire en g.mol⁻¹

N_A : nombre d'Avogadro en mol⁻¹

Par exemple, pour une composition visée Cu(In_{0,70}Ga_{0,30})S₂, les calculs des rapports de flux sont:

$$\text{Flux Ga:} \quad \frac{n(\text{Cu})}{n(\text{Ga})} = \frac{1}{0,30} = \frac{\Phi_{\text{Cu}}}{\Phi_{\text{Ga}}} = \frac{r_{\text{Cu}} \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot N_A}{r_{\text{Ga}} \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\rho_{\text{Ga}}}{M_{\text{Ga}}} \cdot N_A} \Rightarrow r_{\text{Ga}} = 0,50 \cdot r_{\text{Cu}}$$

$$\text{Flux In:} \quad \frac{n(\text{Cu})}{n(\text{In})} = \frac{1}{0,70} = \frac{\Phi_{\text{Cu}}}{\Phi_{\text{In}}} = \frac{r_{\text{Cu}} \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot N_A}{r_{\text{In}} \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\rho_{\text{In}}}{M_{\text{In}}} \cdot N_A} \Rightarrow r_{\text{In}} = 1,55 \cdot r_{\text{Cu}}$$

Pour une cellule solaire, l'épaisseur de l'absorbeur doit être entre 1,5 et 2 µm et la durée pour atteindre cette épaisseur doit rester raisonnable. Sur la base d'une vitesse de dépôt de cuivre de 2 Å. s⁻¹ (soit 0,72 µm.h⁻¹), les vitesses de dépôt pour les autres métaux sont $r_{\text{Ga}} = 0,50 \times 2 = 1,0$ Å. s⁻¹ (0,35 µm.h⁻¹) et $r_{\text{In}} = 1,55 \times 2 = 3,1$ Å. s⁻¹ (0,91 µm.h⁻¹). Une lecture sur les courbes d'étalonnage (et par approximation) donne les températures correspondantes à ces vitesses. En fonction de la composition finale de la couche mince déterminée par EDX (comme expliqué au paragraphe 2.2.3), et s'il y a un écart avec la composition visée, les températures sont réajustées pour augmenter ou diminuer la teneur finale en un élément.

La température de la source de soufre a, quant à elle, été calibrée entre 120°C et 160°C de façon à ce que le flux soit toujours en excès et que le rapport $\Phi_S/\Phi_{\text{métaux}} \gg 10$. Par analogie aux dépôts de CIGSe réalisés à l'IMN, la température de consigne des substrats a d'abord été fixée à 580°C (température limite avant déformation du verre utilisé). L'ensemble des paramètres de croissance a fait l'objet d'une étude spécifique décrite plus loin (Chapitre 5).

1.3. Assemblage du dispositif solaire

Les cellules solaires sont réalisées au laboratoire selon le modèle classique d'un empilement de couches minces décrit au Chapitre 1 (Figure 5). Les absorbeurs CIGS sont co-évaporés comme décrit précédemment au paragraphe 1.2 sur des substrats de verre sodo-calcique recouverts de molybdène. Ce dépôt est suivi d'un traitement par bain chimique à l'aide d'une solution KCN (0,05 M, 5 min) afin de décaper les sulfures binaires de cuivre (Cu_xS_y) éventuellement présents à la surface de l'absorbeur.⁴ Une couche tampon de CdS est ensuite déposée par bain chimique à partir des solutions froides de thiourée, ammoniac et sel de cadmium dans un réacteur ouvert.

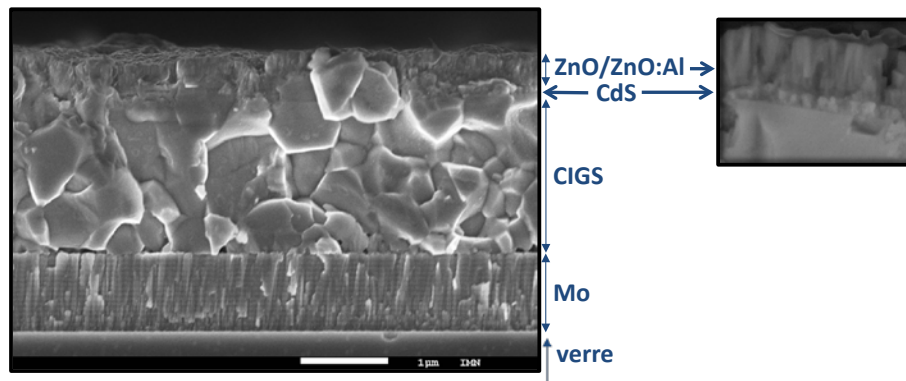


Figure 5 : Image MEB d'une coupe de cellule solaire présentant l'empilement classique des différentes couches

La fenêtre optique de ZnO/ZnO:Al est déposée par pulvérisation cathodique RF et les grilles de contact à travers un masque (Ni/Al/Ni) par canon à électron (50 nm de Ni / 4 µm de Al / 30 nm de Ni). Les motifs du masque sont adaptés à des cellules de 0,5 cm² (2% de taux de couverture). Un exemple d'échantillon est donné en Figure 6.

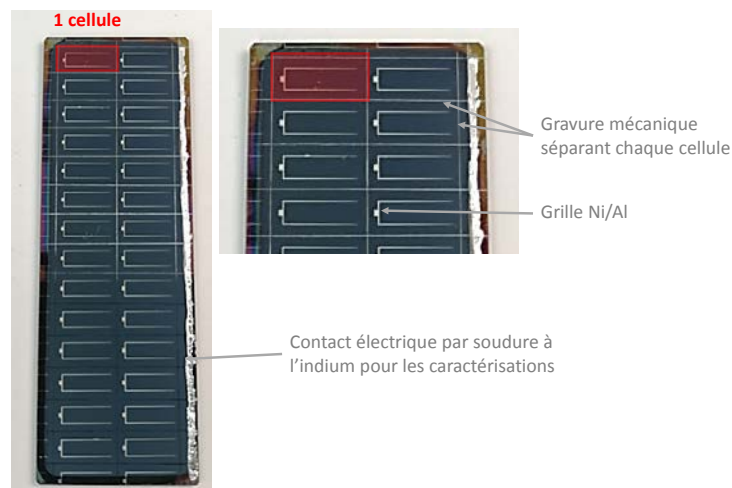


Figure 6 : Dispositif final sur lame de microscope

2. Caractérisation des matériaux

2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la première technique de caractérisation utilisée sur nos échantillons. Le principe est basé sur la diffusion élastique des rayons X par le nuage électronique d'un atome avec conservation de la longueur d'onde du rayon incident. À l'échelle du matériau cristallisé (les atomes sont ordonnés), la diffusion de tous les atomes donne lieu, lorsque les interférences sont constructives, à la réémission d'ondes dont la mesure des orientations et des intensités permettent l'obtention de diffractogrammes dans le cas des poudres et de clichés de diffraction dans le cas des cristaux. Dans le cas des matériaux CIGS, les atomes de cuivre et de gallium ont des numéros atomiques très proches, et donc un nombre d'électrons analogues, ce qui rend difficile leur différenciation par diffraction des RX.

2.1.1. Obtention d'un diagramme de diffraction sur poudres et couches minces

Les diagrammes sur poudres et sur couches minces sont obtenus de la même façon avec un diffractomètre Brucker D8 en géométrie Bragg-Brentano équipé d'un monochromateur germanium (111) permettant de sélectionner la raie $\text{Cu(K}\alpha 1)$ de l'anticathode de cuivre du générateur de rayons X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), possédant un détecteur LynxEye.

Les échantillons sont préparés tel que :

- Dans le cas des poudres une quantité suffisante est introduite dans la cavité d'un porte-échantillon et la surface est aplanie en déposant une plaque de verre dépoli sans appuyer pour ne pas créer d'orientation préférentielle des cristallites. Si une orientation préférentielle apparaît tout de même ou si la quantité de poudre n'est pas suffisante, de la poudre est tamisée au dos du porte-échantillon, fixée par une infime couche de pâte à modeler ou par de l'éthanol séché. Une dernière méthode pour s'affranchir de l'orientation préférentielle est d'utiliser un capillaire (0,1 mm de diamètre) en rotation dans un diffractomètre INEL équipé d'un détecteur rayons X courbe de 120° avec une géométrie Debye Scherrer. Un plus grand nombre de grains sont pris en compte et les intensités sont bien mieux mesurées mais la résolution est moins bonne et l'absorption est un effet gênant.
- Dans le cas des couches minces, un fragment de plaque découpée est maintenu sur un porte-échantillon avec de la pâte à modeler de manière à avoir une surface plane. Contrairement aux poudres, les grains de la couche mince auront une orientation préférentielle due au substrat ou aux conditions de dépôts.

Une difficulté courante est un décalage du diagramme en 2θ dû à la position de l'échantillon dans l'appareil : l'aplanissement des poudres ne peut pas être exactement le même à quelques dixièmes de microns près d'un échantillon à l'autre. Ce décalage est corrigé lors d'un affinement. S'il est trop important, les diagrammes bruts ne sont pas directement comparables entre eux car il est impossible de dire que les décalages des pics sont dus à la composition de l'échantillon ou au positionnement de l'échantillon.

Les informations principales apportées par un diagramme sont données par :

- La position des pics : ils permettent l'identification des phases en présence par comparaison à une base de données et donc d'obtenir des premières valeurs de paramètres de maille et une symétrie pour débiter un affinement
- La forme de la raie : elle peut indiquer une inhomogénéité ou une superposition de pics de différentes phases dans le cas d'une asymétrie ou d'un épaulement
- L'intensité de la raie : elle est liée à la nature et la position des atomes. Une intensité forte peut être due à une orientation préférentielle des cristallites. Dans le cas d'un mélange, l'intensité des pics d'une phase est reliée à la quantité présente dans l'échantillon.

Sur les diagrammes des matériaux CIGS, la position des pics, liés aux paramètres de maille, donne directement une information sur la composition en gallium pour des composés stœchiométriques par application de la loi de Vegard : plus les paramètres de maille sont petits, plus les pics seront

décalés vers la droite (soit vers de plus grands 2θ) et plus la teneur en gallium sera élevée. Le rapport des paramètres c/a est dans le cas de composés purs indium $c/a > 2$ et dans le cas des purs gallium $c/a < 2$.

Les diagrammes de poudres et de couches minces sont comparables, à la différence près des pics du molybdène du substrat, cependant la cristallisation est souvent moins bonne lors du dépôt par co-évaporation et les cristallites sont beaucoup plus petites : les pics sont donc moins intenses et plus larges que dans le cas des poudres. Tracer les diagrammes en échelle logarithmique permet d'observer plus de pics pour comparer les diagrammes entre eux comme illustré sur la Figure 7.

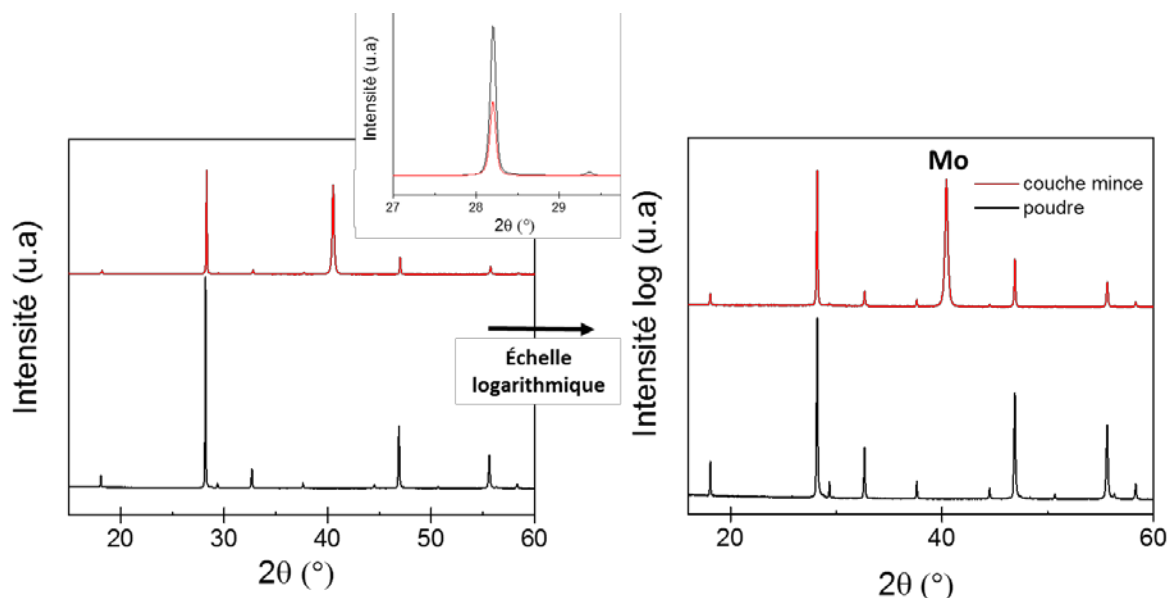


Figure 7 : Comparaison de diagrammes d'une poudre (noir) et d'une couche mince (rouge) de même composition $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{S}_2$ en échelle linéaire et en échelle logarithmique

2.1.2. Affinement à partir d'un diagramme de diffraction sur poudre

Avant tout, le diagramme expérimental est comparé avec une base de données (typiquement PDF) dans le but de choisir des paramètres de maille et une symétrie de départ. En partant de ces données, le logiciel calcule un diagramme par itération par la méthode des moindres carrés en ajustant les paramètres pour se rapprocher au plus près du diagramme observé. Les affinements présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec le logiciel Jana2006 par l'approche des paramètres fondamentaux en prenant en compte la contribution instrumentale du diffractomètre. Deux méthodes d'affinement sont utilisées : tout d'abord la méthode de Le Bail qui permet d'affiner les paramètres de maille, puis, si ce premier affinement est suffisamment correct et si l'on dispose d'un modèle structural, un affinement de la structure est possible avec la méthode de Rietveld.

Le Bail

La méthode de Le Bail⁵ permet de modéliser le profil d'un diagramme sans modèle structural. Les paramètres sont affinés en étant libérés au fur et à mesure, tels que : la fonction correspondant au fond continu, la correction d'un décalage de la valeur des angles, les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites. Les facteurs permettant de juger la qualité d'un affinement sont :

- $R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$: facteur de profil non pondéré
- $wRp = \left(\frac{\sum w_i(y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i(y_i(obs))^2} \right)^{1/2}$: facteur de profil pondéré
- $GOF = \frac{wRp}{R_e}$: Goodness of Fit

Avec y_i : l'intensité observée (obs) ou calculée (calc)
 w_i : facteur de pondération
 $R_e = \left(\frac{N-P}{\sum w_i(y_i(obs))^2} \right)^{1/2}$ avec N le nombre de points du diagramme et P le nombre de paramètres affinés

L'affinement devient valide lorsque ces facteurs diminuent, et indiquent un problème de modèle s'ils augmentent. Au final, cette méthode permet d'obtenir les paramètres de maille pour chaque phase en présence et sert de point de départ à un affinement de la structure par la méthode de Rietveld.

Rietveld

Par la méthode de Rietveld⁶, les intensités des pics sont calculées à partir des facteurs de structure. Les paramètres concernant la structure sont affinés : les positions (x ; y ; z) des atomes dans la maille, les facteurs de déplacements atomiques U et les taux d'occupation SOF (site occupancy factor). La variation de ces paramètres doit rester réaliste et si les valeurs sont aberrantes, les paramètres peuvent être fixés avant d'être à nouveau éventuellement libérés (par exemple un SOF négatif pour un atome bien présent dans la maille). Un facteur d'accord supplémentaire permet de juger de la pertinence de l'affinement :

- $R_{obs} = \frac{\sum |I(obs) - I(calc)|}{\sum I(obs)}$: facteur de Bragg

À la fin de l'affinement, le résultat donne la structure et la composition affinée de la phase étudiée, mais de façon moins précise que celles déterminées sur un monocristal qui reste la méthode la plus robuste pour conclure sur la structure d'un composé.

2.1.3. Diffraction des rayons X sur monocristal

L'instrument pour réaliser ces mesures au laboratoire est un diffractomètre Bruker-Nonius Kappa CCD, constitué d'un goniomètre kappa qui permet de changer l'orientation du cristal, d'une source classique de rayons X (anode au Mo $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) et d'un détecteur CCD bidimensionnel. Les paramètres de maille et l'intégration des réflexions sont donnés et mesurés directement par le programme du constructeur Nonius.

Comme mentionné précédemment, l'obtention de monocristaux n'est pas assurée : il faut que le cristal ait une taille convenable ($\approx 10 \mu\text{m}$) et qu'il ne soit pas maclé. Pour récolter un cristal, les échantillons sont observés sous une loupe binoculaire, le cristal trouvé est alors déposé à l'aide d'une aiguille sur un support. Plusieurs cristaux sont testés et une première collecte de données rapide est faite avant de lancer l'acquisition si le cristal trouvé est de la phase souhaitée et qu'il diffracte suffisamment. La diffraction sur monocristal donne des informations pertinentes et plus robustes sur la structure et surtout sur la position des atomes et des lacunes.

2.1.4. Affinement du modèle structural d'un cristal

L'affinement de la structure en prenant compte des corrections d'absorption se fait grâce au logiciel Jana2006. Un modèle structural va être construit en calculant pour chaque indice hkl un facteur de structure de façon à se rapprocher le plus possible de ceux observés en affinant les paramètres de structure tels que les positions des atomes dans la maille (x ; y ; z), les déplacements atomiques U et les taux d'occupation (ou site occupation factor SOF).

Les critères pour juger la qualité du modèle structurale sont semblables à ceux sur poudres tels que :

- $R = \frac{\sum_{hkl} |F(obs)|^2 - |F(calc)|^2}{\sum_{hkl} |F(obs)|^2}$: facteur résiduel non pondéré

si $R > 10\%$: le cristal est de mauvaise qualité ou le modèle structural n'est pas le bon
 si $R < 10\%$: le modèle structural a du sens
 si $R < 5\%$: le modèle structural est fiable
 si $R < 3\%$: le modèle structural est validé

- $wRp = \left(\frac{\sum_{hkl} w(|F(obs)|^2 - |F(calc)|^2)^2}{\sum_{hkl} w|F(obs)|^2} \right)^{1/2}$: facteur résiduel pondéré

- $GOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F(obs)|^2 - |F(calc)|^2)^2}{m-n}}$: Goodness Of Fit

- FD en $e^-/\text{\AA}^3$: différence de Fourier, résidus maximums négatifs et positifs qui doivent être les plus petits possibles et symétriques

Avec w_i : facteur de pondération
 m : nombre de réflexions
 n : nombre de paramètres affinés

Ces facteurs résiduels peuvent être calculés en utilisant toutes les réflexions ou, comme choisi ici, en considérant les réflexions telles que $I > 2\sigma(I)$ soit une intensité deux fois plus grande que l'erreur sur sa valeur.

2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)/ Analyse élémentaire (EDX)

Le principe est d'envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon qui va interagir avec la matière. L'échantillon émet alors des électrons secondaires qui permettent d'imager le relief et les forts contrastes chimiques, des électrons rétrodiffusés très sensibles au contraste chimique et des photons dont l'énergie est caractéristique des atomes présents.

Au laboratoire, il existe deux microscopes électronique à balayage (ou MEB) :

- Un microscope électronique à balayage (ou MEB) JEOL JSM 5800LV équipé d'un spectromètre dispersif en énergie (Energy Dispersive X-ray spectrometry ou EDX). Des standards déjà intégrés permettent une analyse quantitative des éléments par la détection des photons émis. Ce microscope est utilisé pour analyser la composition et la morphologie des poudres et cristaux, et essentiellement la composition des couches minces, leurs morphologies étant analysées avec le microscope 7600F.
- Un microscope JEOL 7600F dédié aux images haute résolution. Il nous a servi à obtenir des images pour les coupes transverses et les surfaces des couches minces. Le détail de l'analyse morphologique des couches minces est donné au paragraphe 2.2.4.

2.2.1. Choix de la tension de travail pour l'analyse élémentaire EDX

En fonction de la tension de travail utilisé, les électrons primaires atteignent différentes profondeurs dans l'échantillon. À tension plus élevée, les électrons traversent une épaisseur plus importante et donc en partie le substrat pour une couche mince (Figure 8). Pour certaines couches minces très fines ($< 1 \mu\text{m}$), il pourrait être intéressant de travailler à des tensions plus basses pour l'analyse EDX afin de ne pas sonder le substrat.

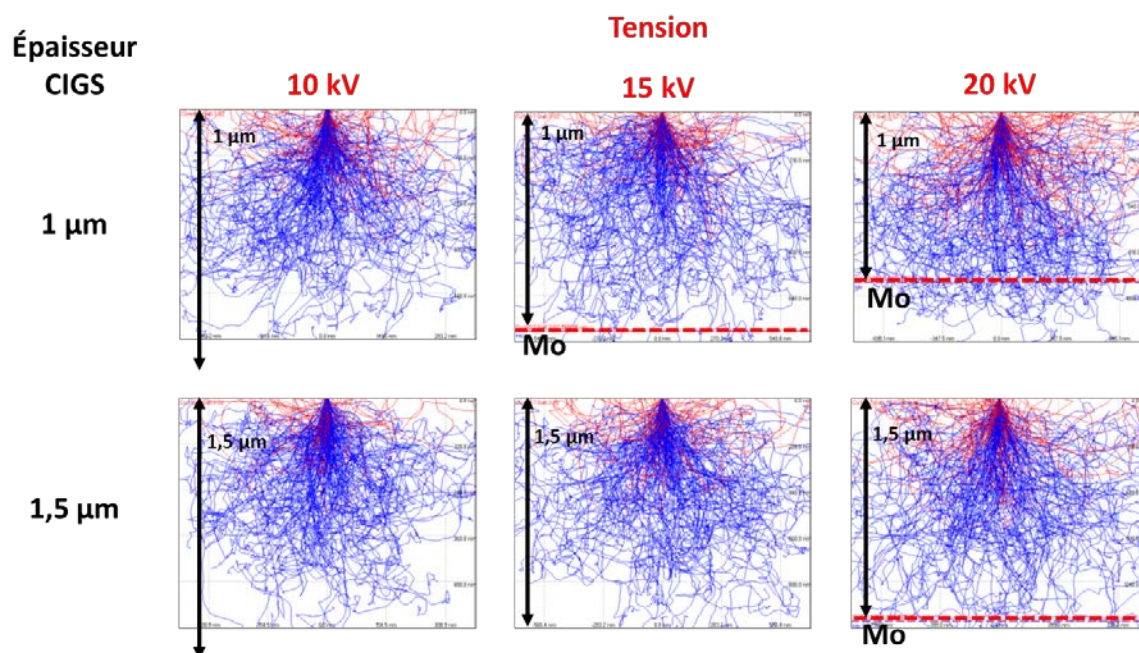


Figure 8 : Poire d'interaction des électrons accélérés à 10 kV, à 15 kV ou à 20 kV avec une couche de CIGS de 1 µm ou 1,5 µm modélisées par le logiciel CASINO

Cependant, un problème se pose si le travail s'effectue à 10 kV car dans ce cas-là il faut considérer les raies $L\alpha(\text{Cu}) = 0,928 \text{ keV}$ et $L\alpha(\text{Ga}) = 1,096 \text{ keV}$, qui sont proches, et difficiles à séparer (la résolution en énergies du détecteur est de $0,129 \text{ keV}$) et les modèles utilisés pour ces raies sont moins fiables. Pour des mesures de bonne qualité, le système est généralement excité avec le double de l'énergie des raies correspondantes et il n'est donc pas possible de considérer d'autres raies qui ont des énergies plus importantes.

Ces problèmes n'existent plus à 15 et 20 kV car dans ce cas, les raies $K\alpha(\text{Cu}) = 8,041 \text{ keV}$ et $K\alpha(\text{Ga}) = 9,243 \text{ keV}$ sont prises en compte et permettent une bonne différenciation. À 15 kV, la tension de travail reste tout de même un peu faible pour la prise en compte des mêmes raies. Un essai d'analyse pour 10 kV et 20 kV a été réalisé sur une poudre de composition visée $\text{Cu}_{0,90}\text{Ga}_{1,03}\text{S}_2$ et donne des résultats différents (Tableau 1) avec une surestimation du gallium et surtout du cuivre dans le cas d'une tension à 10 kV. L'écart à l'équilibre des charges est également plus faible à 20 kV ce qui justifie le fait de travailler plutôt à cette tension. L'analyse de la composition des poudres sera détaillée au paragraphe 2.2.2.

| | 10 kV | 20 kV |
|---------------------------------|--|--|
| Composition | $\text{Cu}_{1,07(1)}\text{Ga}_{1,11(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $\text{Cu}_{0,92(1)}\text{Ga}_{0,98(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ |
| Écart à l'équilibre des charges | 0,09 | - 0,04 |

Tableau 1 : Comparaison des valeurs obtenues en EDX pour différentes tensions de travail pour un composé visé $\text{Cu}_{0,90}\text{Ga}_{1,03}\text{S}_2$.

Pour rester dans les mêmes conditions d'analyse que celles des poudres, les couches minces ont donc également été analysées à 20 kV. Un nouveau problème apparaît si les couches ne sont pas assez épaisses : les raies du soufre et du molybdène provenant du substrat se superposent comme montré en Figure 9, et cela conduit à une surestimation du soufre.

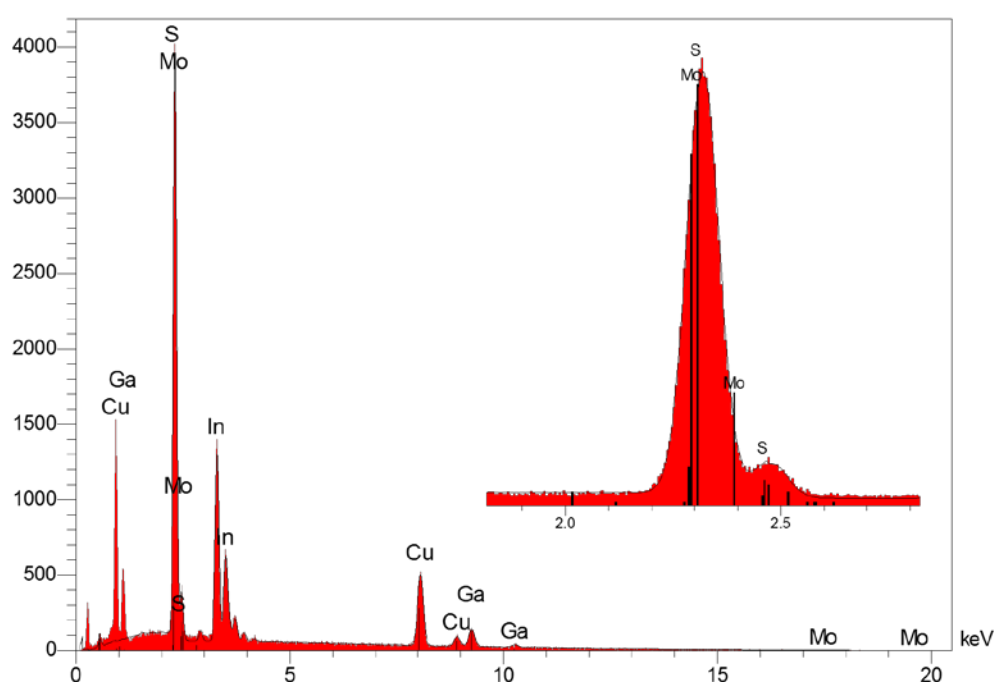


Figure 9 : Spectre EDX d'une couche mince d'épaisseur $1,7 \mu\text{m}$
Les pics de Mo et S se superposent

Il faut donc garder en tête que pour les couches fines (< 1 µm), l'erreur sur la quantification du soufre sera plus importante et donc la composition déterminée par EDX moins précise. Cependant, seuls les rapports des cations sont pris en compte pour les couches minces et cela ne gêne donc pas la comparaison de couches entre elles, tels que :

$$CGI = \frac{\%Cu}{\%Ga + \%In} \quad \text{et} \quad GGI = \frac{\%Ga}{\%Ga + \%In}$$

À savoir qu'une autre solution existe pour les couches minces, il s'agit d'utiliser le logiciel « STRATAGEM ». La composition d'une couche est alors déterminée en prenant en compte son épaisseur et l'épaisseur des autres couches qui sont éventuellement sondées. Les mesures doivent être faites à différentes tensions (aux moins deux) et aux mêmes endroits. Expérimentalement, le changement de tension de l'appareil est un processus qui prend du temps, et sonder plusieurs fois le même endroit n'est pas évident, cette technique n'a donc pas été retenue. La technique de routine pour déterminer la composition des couches minces sera expliquée au paragraphe 2.2.3.

2.2.2. Analyse des poudres et cristaux

Protocole des mesures

Pour être la plus précise possible, l'analyse élémentaire doit être réalisée sur une surface plane de l'échantillon. C'est pourquoi les poudres sont insérées dans des sections (Figure 10), recouvertes d'une résine époxy afin de les fixer, puis polies à l'aide d'une polisseuse mécanique. La section est ensuite finement carbonée pour être conductrice.

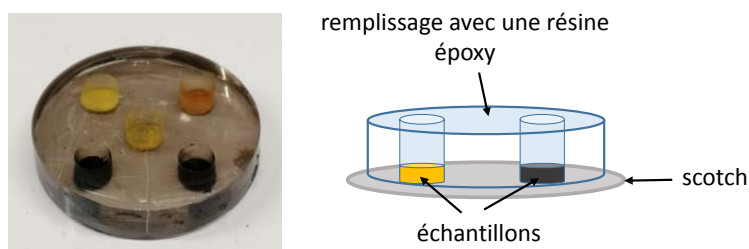


Figure 10 : Photo et schéma d'une section polie contenant 5 poudres différentes

En mode électrons rétrodiffusés, il est possible de voir les différences de composition par les différentes nuances de gris sur l'image MEB. Un atome lourd émettra plus d'électrons et paraîtra plus clair qu'un atome léger. Ainsi, il est possible d'identifier différentes phases en fonction du Z moyen des atomes présents dans un même échantillon, et parfois dans un même grain comme montré sur la Figure 11. Plusieurs points d'analyse (environ une dizaine) sont réalisés pour une même phase afin d'avoir une moyenne convenable et le plus de précision possible.

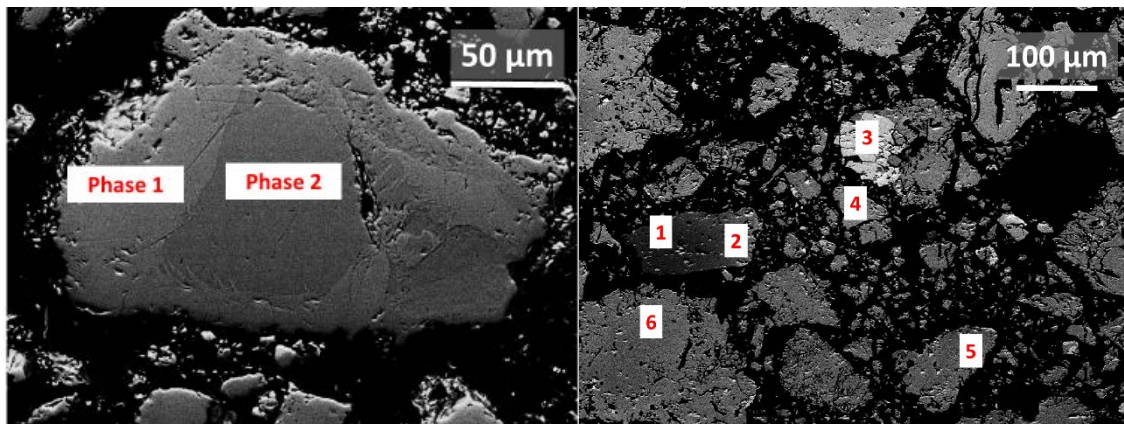


Figure 11 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés présentant plusieurs phases identifiables par leur contraste : à gauche, image d'un grain provenant d'un échantillon CuGaS_2 présentant deux phases, à droite, l'illustration des différents points d'analyse effectués sur une poudre $(\text{Cu,Ag})(\text{In,Ga})\text{S}_2$

Introduction d'un standard

Pour les composés de type CIGS, la validité des valeurs brutes obtenues par analyse EDX peut être vérifiée en calculant l'écart à l'équilibre des charges, qui doit être nul, en se basant sur les charges des ions Cu^+ , In^{3+} , Ga^{3+} et S^{2-} :

$$\frac{DO(\text{Cu}) \times n(\text{Cu}) + DO(\text{In}) \times n(\text{In}) + DO(\text{Ga}) \times n(\text{Ga}) + DO(\text{S}) \times n(\text{S})}{\sum n} = 0$$

DO : degré d'oxydation

n : la quantité de matière déterminé par EDX

Au cours des analyses, nous avons ainsi remarqué une surestimation systématique de la teneur en indium et une sous-estimation de celle du gallium. Ce phénomène n'est pas très bien compris mais pourrait être dû à un effet de matrice, malgré les standards inclus dans le programme. Pour pallier ce problème, un nouveau standard a été introduit : des cristaux synthétisés au laboratoire et dont la composition, $\text{Cu}_{1,00}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{S}_{2,00}$, a été déterminée indirectement à partir des paramètres de maille obtenus par diffraction des RX sur poudre et confirmée par analyse à la microsonde par Jessica Langlade à l'IFREMER à Brest. Toutes les compositions données par la suite sont donc celles corrigées par un facteur de 0,94 pour l'indium et de 1,09 pour le gallium obtenus grâce à ce standard. Pour exemple, pour une poudre visée $\text{CuIn}_{0,70}\text{Ga}_{0,30}\text{S}_2$, la composition brute obtenue en EDX est $\text{Cu}_{1,00(1)}\text{In}_{0,74(4)}\text{Ga}_{0,27(4)}\text{S}_{2,00(1)}$ et $\text{Cu}_{1,00(0)}\text{In}_{0,69(4)}\text{Ga}_{0,30(4)}\text{S}_{2,00(0)}$ avec une correction.

Pour être tout à fait correct, il faudrait à chaque analyse refaire les mêmes mesures sur le standard, car une dérive dans le temps est possible mais s'avère très faible et négligeable. Nous avons choisi ici de ne pas la prendre en compte et de simplifier le protocole en gardant les mêmes coefficients correcteurs pour toutes les mesures.

2.2.3. Analyse élémentaire des couches minces

Une coupe de l'échantillon est réalisée à bonne dimension pour être déposée sur un plot métallique ; les contacts sont faits avec de la laque d'argent et la couche est ensuite finement carbonée. Dans ce cas-là, un polissage n'est pas nécessaire car la surface est très peu rugueuse. Par rapport aux poudres, les grains des couches minces sont très petits et il est difficile d'identifier un mélange de phases. Quelques points éparpillés sur la surface de l'échantillon sont analysés pour définir des rapports CGI et GGI moyens pour chaque couche.

2.2.4. Analyse morphologique des couches minces

Pour l'analyse de la morphologie d'une couche mince avec le microscope JEOL 7600F, deux plots sont préparés : un pour observer la surface et un pour observer la coupe transverse. Le contact est toujours assuré par laque d'argent et cette fois les échantillons sont recouverts d'une fine couche de platine.

En surface, il est intéressant de faire des images à différents grossissements pour avoir une information à la fois globale et locale (cf. Figure 12).

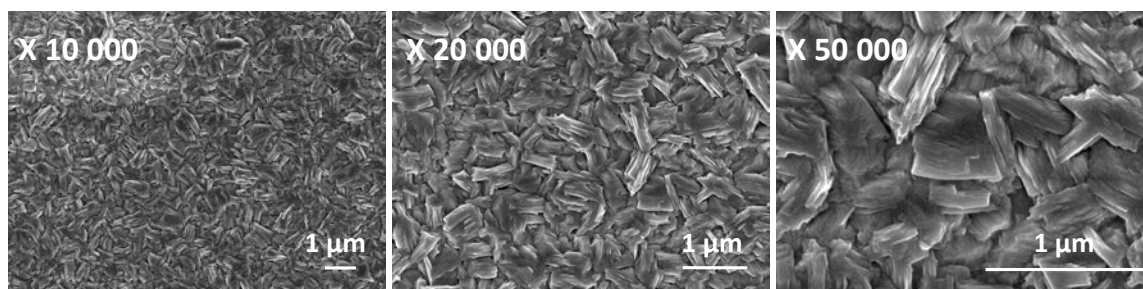


Figure 12 : Images MEB à plusieurs grossissements du même échantillon CIGS de composition CGI=0,72 et GGI=0,25. Un grossissement plus faible permet d'estimer l'homogénéité en surface et un grossissement plus fort permet de se rendre compte de la morphologie des grains

Sur une image de coupe transverse, il est possible de voir l'empilement des différentes couches. Des difficultés à obtenir une image nette peuvent venir du fait que parfois, à cause de la découpe manuelle du verre, l'absorbeur se retrouve décalé par rapport au substrat (Figure 13). Il faut également faire attention aux contacts électriques pour que le verre non conducteur ne charge pas trop. Sur ces images, il est possible de déterminer l'épaisseur des couches, qui sont mesurées d'autre part avec un profilomètre.

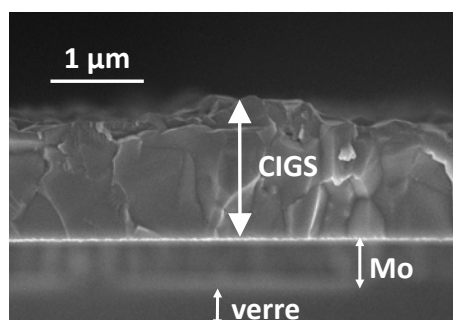


Figure 13 : Image MEB d'une couche CIGS décalée du substrat : la couche de molybdène est floutée car elle n'est pas sur le même plan

2.3. Gradient de composition dans les couches minces : GDOES

Dans le cas d'une couche mince, l'EDX ne donne qu'une moyenne de composition de l'épaisseur, et ne permet pas de rendre compte de l'inhomogénéité d'une couche ou d'un gradient de composition.

La technique GDOES (Glow Discharge - Optical Emission Spectrometry) ou SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente) permet l'analyse des éléments présents dans un échantillon (avec une sensibilité de l'ordre de 50 ppm) et d'obtenir des profils de répartition en profondeur (de 0,1 μm à plusieurs dizaines de μm) qui sont qualitatifs et peuvent être quantitatifs s'il y a eu un étalonnage préalable. La chambre d'analyse est sous atmosphère inerte (argon) et sous basse pression. Une décharge crée un plasma entre l'anode et l'échantillon qui joue le rôle de cathode. Les atomes arrachés de l'échantillon sont excités dans le plasma et, en retournant à leur état stable, émettent un rayonnement d'une longueur d'onde caractéristique analysée par un détecteur. C'est donc par conséquent une méthode destructive qui « creuse » l'échantillon au fur et à mesure de l'analyse et qui doit donc être utilisée si aucune autre caractérisation n'est envisagée. Le schéma en Figure 14 montre le principe de fonctionnement et l'allure des profils pour une couche mince.

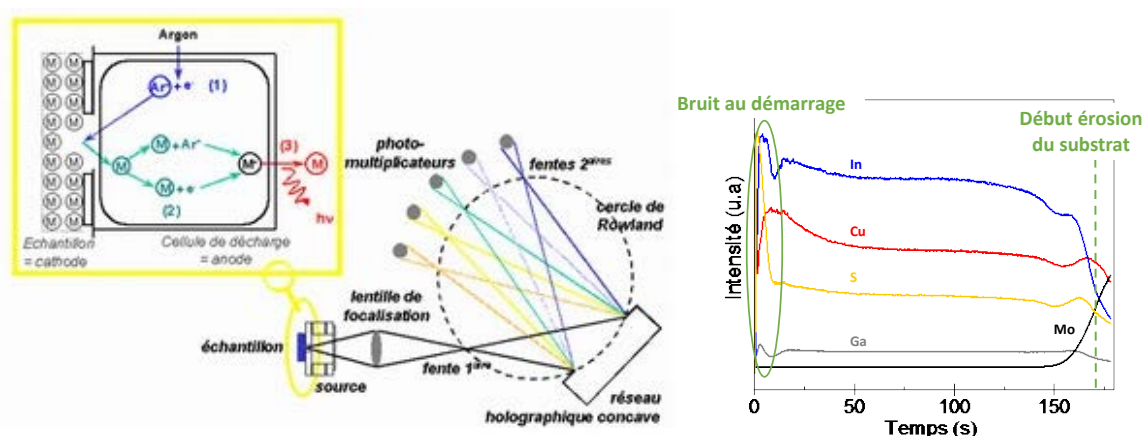


Figure 14 : Schéma du spectromètre GDOES d'après *Sciences et surfaces* ⁸ et profils bruts obtenus pour une couche mince : les intensités pour chaque atome sont qualitatives et données en fonction du temps d'analyse lié à la profondeur de l'échantillon

2.4. Caractérisation des surfaces : XPS

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS) est de bombarder des photons X à la surface d'un échantillon (ici poudres ou couches minces) pour exciter les électrons de cœur des atomes présents : l'énergie d'excitation est égale à la somme de l'énergie de liaison (caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément) et de l'énergie cinétique du photon émis tel que $E_x = E_l + E_c$. L'énergie cinétique des photons émis est alors détectée et il est possible de remonter aux énergies de liaisons correspondantes, donc à la nature des atomes et surtout à leur environnement chimique. Par exemple, des informations sur les types de liaisons et le degré d'oxydation peuvent également être obtenues.

Cette technique peut être commune à nos deux formes d'échantillons et ils peuvent tous être analysés en une seule séance afin de garder les mêmes conditions d'analyse. Une comparaison des compositions et environnements chimiques peut alors être faite. Il est également possible

d'enregistrer la bande de valence des matériaux. Entre 30 à 90 Å de la surface sont sondés par cette technique en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons détectés, les échantillons doivent donc être les plus « propres » possibles. Afin d'éviter toute contamination de la surface, les poudres sont broyées et compactées en pastilles de 6 mm de diamètre, recuites sous vide primaire et collées sur une plaque d'aluminium avec du scotch carbone double-face. Les couches minces sont stockées sous vide et rapidement transférées dans la boîte sous atmosphère inerte du spectromètre sous ultravide. Le spectromètre disponible au laboratoire est un spectromètre Kratos Axis Nova avec une source monochromatique Al K α (1486.6 eV) à une puissance de 300 W. La surface analysée est approximativement de 700×300 μm^2 . Les données ont été traitées avec le logiciel CasaXPS⁹. D'une part pour chaque échantillon un spectre large (1200 eV, -5 eV) avec une pass-energy (énergie de discrimination des électrons) de 160 eV a été enregistré. D'autre part les spectres de zones des différents éléments présents dans les composés (Cu 2p $_{3/2}$, In 3d, Ga 2p $_{3/2}$, S 2p) ainsi que la bande de valence ont été enregistrés avec une pass-energy de 40 eV. L'enregistrement de cette dernière permet d'obtenir la position en énergie du haut de la bande de valence dénoté VBM par rapport au niveau de Fermi ($E_f = 0$ eV). Les spectres des pics Auger des cations ont également été enregistrés, permettant ainsi de confirmer l'état d'oxydation des cations. La calibration en énergie a été effectuée sur la raie de carbone de pollution à 284,8 eV.

2.5. Caractérisation de l'énergie de bande interdite : réflectance diffuse

Nos échantillons n'étant pas transparents dans l'infrarouge, des mesures de transmission ne sont pas possibles et nous avons choisi la réflectance diffuse pour déterminer le gap des matériaux. Il sera vu plus tard que le gap des couches minces peut être déterminé à partir du rendement quantique externe EQE (paragraphe 3.2) et que selon l'épaisseur de la couche et la rugosité de la surface, il est plus difficile de le déterminer par réflectance. Pour les poudres, le broyage est important car la taille des grains peut influencer le coefficient de diffusion. Un broyage consciencieux dans un mortier est donc réalisé pendant plusieurs minutes, en limitant l'intensité pour ne pas amorphiser le matériau. Les échantillons sont ensuite placés dans un support de façon à présenter une surface plane au rayon incident de longueurs d'onde allant de 500 à 1400 nm. Le spectromètre UV-visible proche infrarouge disponible au laboratoire est un FTIR BRUKER VERTEX 70 possédant deux détecteurs dont le changement a lieu vers 850 nm. La lumière réfléchiée par l'échantillon est collectée par une sphère d'intégration. Le spectre obtenu est ensuite traité par l'approximation de Kubelka-Munk. Plusieurs réflexions sont en fait envisageables selon la nature de l'échantillon :

- La réflexion spéculaire ou réflexion directe du rayon par la matière dont l'angle de réflexion est égal à l'angle incident
- La réflexion diffuse de la lumière dans toutes les directions de l'espace
- La réflexion du substrat dans le cas d'une couche mince. Dans le cas d'une poudre, l'épaisseur de l'échantillon sera considérée infinie

Si le substrat n'intervient pas, la relation suivante peut s'écrire :

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{(1 - R(\lambda))^2}{2R(\lambda)}$$

avec $K(\lambda)$: coefficient d'absorption
 $S(\lambda)$: coefficient de diffusion
 $R(\lambda)$: réflectance absolue mesurée

Dans le cas d'une réflexion diffuse parfaite, avec $S(\lambda)$ constante, on ne considère que $K = 2\alpha$ avec α le coefficient d'absorption linéaire relié au gap du matériau par la relation de Tauc écrite pour le cas d'un matériau à gap direct, avec A constante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Il est donc possible de remonter au gap du matériau en traçant K/S en fonction de l'énergie : l'absorption maximale correspond à la valeur minimale de $K(\lambda)$.

Sur la Figure 15, trois spectres d'échantillons ayant la même composition et donc le même gap sont comparés : une poudre et deux couches minces de différente rugosité. Il est assez facile de déterminer le gap sur la poudre en prenant la dérivée de K/S (environ 1,7 eV dans ce cas-là comme attendu). Sur les couches minces, il est beaucoup plus difficile de le déterminer car la réflexion dépend également de la rugosité du matériau et de la réflexion du substrat.

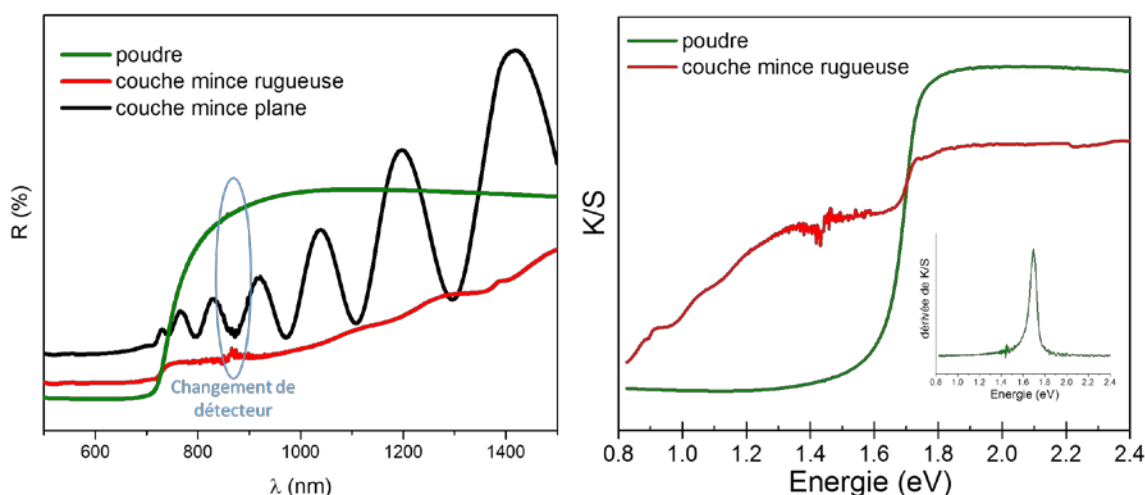


Figure 15 : Spectres de réflectance diffuse de trois échantillons de même composition $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{S}_2$ sous forme de poudre (vert) ou de couches minces (rouge et noir)

3. Caractérisation des cellules solaires

3.1. Caractéristiques électriques : courbe J(V)

Les caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque sont obtenues avec un simulateur solaire dans des conditions standards sous un éclairement AM1.5G sur une plaque maintenue à 25°C. Ces mesures sont faites sous éclairement et dans le noir.

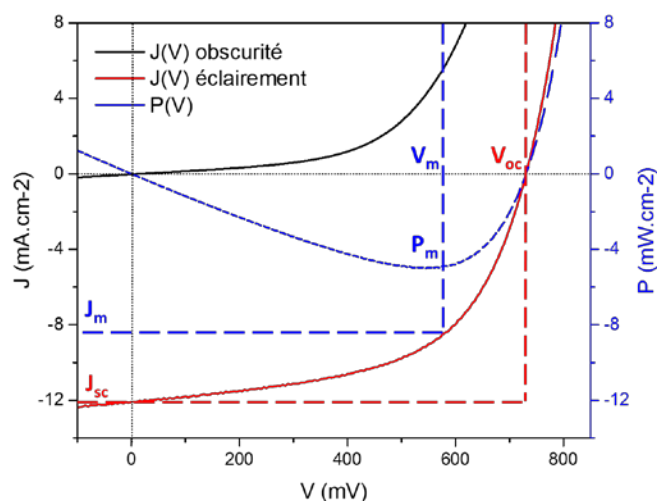


Figure 16 : Courbe J(V) caractéristique d'une cellule solaire sous éclairement et dans le noir comparée au comportement d'une diode idéale

Les principales caractéristiques d'une cellule solaire sont donc déterminées ou peuvent être calculées à partir de ces courbes :

- V_{oc} en mV ou V : la tension de circuit ouvert ou la tension lorsque $I=0$
- J_{sc} en mA.cm^{-2} : la densité de courant de court-circuit lorsque $V=0$
- FF en % : le facteur de forme (ou « Fill Factor »), rapport de la puissance maximale P_{max} sur la puissance déterminée par $V_{oc} \times J_{sc}$, représente la qualité de la cellule

$$FF = \frac{V_m \cdot J_m}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

- η en % : le rendement de conversion maximum défini comme le rapport de la puissance électrique produite au point de fonctionnement P_{max} sur la puissance lumineuse incidente reçue P_{inc}

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_m \cdot J_m}{P_{inc}}$$

À titre de grandeurs indicatives, pour les cellules CIGS, le record mondial a été obtenue pour une cellule ayant des caractéristiques électriques $V_{oc} = 920 \text{ mV}$, $J_{sc} = 23,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 72,2 \%$ et $\eta = 15,5 \%$.¹⁰

3.2. Rendement quantique externe EQE

Le rendement quantique externe EQE traduit la capacité de la cellule à produire des électrons en fonction des photons reçus. Pour le mesurer, une plage de longueurs d'onde de 350 nm à 800 nm est utilisée dans le cas du CIGS. La densité de courant de court-circuit J_{sc} peut être calculée à partir de ces données.

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e}{N_\gamma} = \frac{\text{nombre d'électrons produits}}{\text{nombre de photons incidents}}$$

$$J_{sc} = \int EQE(\lambda) d(\lambda)$$

Le rendement quantique en fonction de la longueur d'onde d'une cellule CIGS fabriquée au laboratoire est donné comme exemple en Figure 17. Théoriquement, si tous les photons étaient absorbés et toutes les charges récupérées, le rendement quantique serait maximale ($EQE(\lambda) = 1$). Les photons d'énergie inférieure au gap E_g du matériau (donc de longueur d'onde supérieure) ne sont pas absorbés et le rendement quantique est alors nul ($EQE(\lambda) = 0$). Il est donc possible de déterminer le gap du matériau à partir des résultats EQE. Généralement, le gap est calculé par une relation mathématique comme la dérivée de l' EQE^2 en fonction de l'énergie. Aux petites longueurs d'onde, donc aux plus hautes énergies, la baisse du rendement est due aux défauts des couches déposées au-dessus du CIGS ayant des gaps plus grands, dans lesquelles peuvent avoir lieu des recombinaisons. Dans la partie entre 500 et 700 nm, la diminution du rendement est liée aux défauts du « bulk », c'est-à-dire de l'absorbeur, et donc à de faibles longueurs de diffusion. Ces mesures prennent également en compte les pertes optiques comme la transmission et la réflexion.

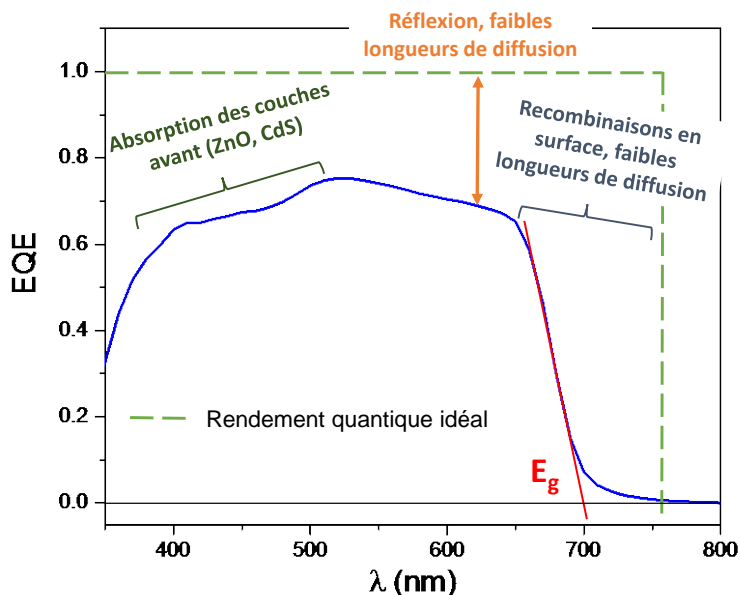


Figure 17 : Rendement quantique d'une cellule photovoltaïque CIGS en fonction de la longueur d'onde

4. Conclusion sur les techniques de caractérisation

Le même matériau CIGS est étudié sous différentes mises en forme :

- sous la forme dite « massive », synthétisé par voie céramique donnant des produits sous forme de poudres et monocristaux
- sous la forme de couches minces, obtenues par co-évaporation

Une routine de caractérisation a pu être mise en place pour les échantillons malgré les différences entre les deux formes, consistant avant tout à une vérification des structures et des compositions par DRX et EDX. Nous verrons dans les chapitres suivants que l'étude structurale peut être poussée au mieux sur les monocristaux. Une autre technique de caractérisation par spectroscopie Raman, souvent utilisée sur les couches minces, n'est pas détaillée dans le corps du manuscrit mais en Annexe 1.

Finalement, les informations structurales obtenues sur les composés massifs servent par la suite de références aux couches minces, qui sont plus difficiles à caractériser. Le protocole de synthèse des couches minces est amélioré petit à petit en utilisant les résultats des caractérisations. La validation d'une couche mince pour notre étude est donnée si elle a un gap de 1,7 eV, si elle est cristallisée et si elle conduit à une cellule photovoltaïque de bonne performance.

5. Références du Chapitre 2

- (1) Souilah, M. Etude Cristallochimique de Semi-Conducteurs CIGSe Pour Cellules Photovoltaïques En Couches Minces, Nantes, 2009.
- (2) Stephan, C. Structural Trends in off Stoichiometric Chalcopyrite Type Compound Semiconductors, Berlin, 2011.
- (3) Maeda, T.; Yu, Y.; Chen, Q.; Ueda, K.; Wada, T. Crystallographic and Optical Properties and Band Diagrams of CuGaS_2 and CuGa_5S_8 Phases in Cu-Poor Cu_2S – Ga_2S_3 Pseudo-Binary System. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, 56 (4S), 04CS12. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.04CS12>.
- (4) Merdes, S.; Mainz, R.; Klaer, J.; Meeder, A.; Rodriguez-Alvarez, H.; Schock, H. W.; Lux-Steiner, M. Ch.; Klenk, R. 12.6% Efficient CdS/Cu(In,Ga)S_2 -Based Solar Cell with an Open Circuit Voltage of 879mV Prepared by a Rapid Thermal Process. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95 (3), 864–869. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.003>.
- (5) *Accuracy in Powder Diffraction II: Proceedings of the International Conference, May 26-29, 1992*; Prince, E., Stalick, J. K., International Union of Crystallography, Commission on Powder Diffraction, JCPDS--International Centre for Diffraction Data, International Union of Crystallography, National Institute of Standards and Technology (U.S.), Eds.; U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology ; For sale by the Supt. of Docs., U.S. G.P.O. ; [Order from National Technical Information Service: Gaithersburg, MD; Washington; [Springfield, VA, 1992.
- (6) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2 (2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- (7) SAMx web http://samx.com/microanalysis/products/products_fr.html (accessed Nov 6, 2019).
- (8) Science et Surface <http://science-et-surface.fr/> (accessed Sep 16, 2019).
- (9) Copyright © 2005 Casa Software Ltd <http://www.casaxps.com/> (accessed Feb 4, 2020).
- (10) Hiroi, H.; Iwata, Y.; Adachi, S.; Sugimoto, H.; Yamada, A. New World-Record Efficiency for Pure-Sulfide Cu(In,Ga)S_2 Thin-Film Solar Cell With Cd-Free Buffer Layer via KCN-Free Process. *IEEE J. Photovolt.* **2016**, 6 (3), 760–763. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2537540>.

Chapitre 3 : Étude cristallochimique des composés $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{1-(z/3)}\text{S}_2$

Lors d'un dépôt de couches minces, les procédés courants développés pour le composé au sélénium CIGSe, font intervenir des étapes avec un excès ou un déficit en cuivre par rapport à la stœchiométrie. Plusieurs phases sont alors susceptibles de se former en fonction du contenu en cuivre d'une part et du rapport des ions trivalents (indium et gallium) d'autre part. Peu d'informations sur le composé au soufre CIGS et sur des phases déficitaires sont données dans la littérature. L'étude présentée dans ce chapitre est une approche cristallographique sur les composés massifs visant à connaître, en fonction de la composition en cations, les domaines d'existence des différentes phases et leurs structures. Ainsi, un diagramme de phases a pu être établi et est présenté pour les sulfures dans une première partie puis est comparé à celui des séléniures dans une seconde.

1. Construction du diagramme pseudo-ternaire

La formulation choisie pour les composés CIGS est telle que :



z : le déficit en cuivre introduit

x : teneur en gallium aussi appelé GGI pour les couches minces tel que $\text{GGI} = \frac{\% \text{Ga}}{\% \text{Ga} + \% \text{In}}$

de façon à respecter l'équilibre des charges sur la base des ions Cu^+ , In^{3+} , Ga^{3+} et S^{2-} :

$$(1-z) \times (+1) + \left(1 - \left(\frac{z}{3}\right)\right) \times (+3) + 2 \times (-2) = 0$$

Quatre séries d'échantillons sont présentées dans cette partie, correspondant à différents taux de gallium tels que $x = 0$; 0,3 ; 0,5 et 1. L'éventuel impact d'un excès (noté $z = -0,09$) ou d'un déficit en cuivre compris entre $0 \leq z \leq 0,60$ sur la structure est étudié sur ces différentes séries d'échantillons. Les échantillons sont préparés par voie céramique comme expliqué au Chapitre 2.

| $\begin{matrix} x \\ z \end{matrix}$ | 0 | 0,30 | 0,50 | 1 |
|--------------------------------------|---|------|------|---|
| -0,09 (excès de cuivre) | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 0 (stœchiométriques) | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 0,09 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 0,21 | X | ✓ | X | ✓ |
| 0,30 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 0,60 | X | ✓ | ✓ | ✓ |

✓ échantillon synthétisé au cours de cette étude

X échantillon non préparé

Tableau 1 : Compositions visées pour l'étude présentée dans ce chapitre, soit quatre séries avec différents taux de gallium x et différentes valeurs de déficit en cuivre z

1.1. Les composés stœchiométriques : $z = 0$

Pour chaque série avec des taux de gallium différents $x = 0$; 0,3 ; 0,5 et 1, un composé stœchiométrique en cuivre a été synthétisé. Après souvent deux recuits, les échantillons sont homogènes et monophasés.

Les diagrammes expérimentaux pour chaque composition sont représentés en Figure 1 (a). Tous les affinements des modèles structuraux par la méthode de Rietveld ont été réalisés avec la structure chalcopryrite (groupe d'espace $I\bar{4}2d$). Le décalage des pics vers des plus grands 2θ lorsque le gallium remplace l'indium (et notamment celui du pic 112 illustré en Figure 1 (b)) indique une diminution des paramètres de maille cohérente avec les tailles différentes des ions trivalents. L'inversion du doublet 204/220 correspond au passage du rapport c/a de 2,02 à 1,96. Ces pics se superposent pour un rapport $c/a \approx 2$ dans le cas de $x = 0,30$ (voir Figure 1(c)).

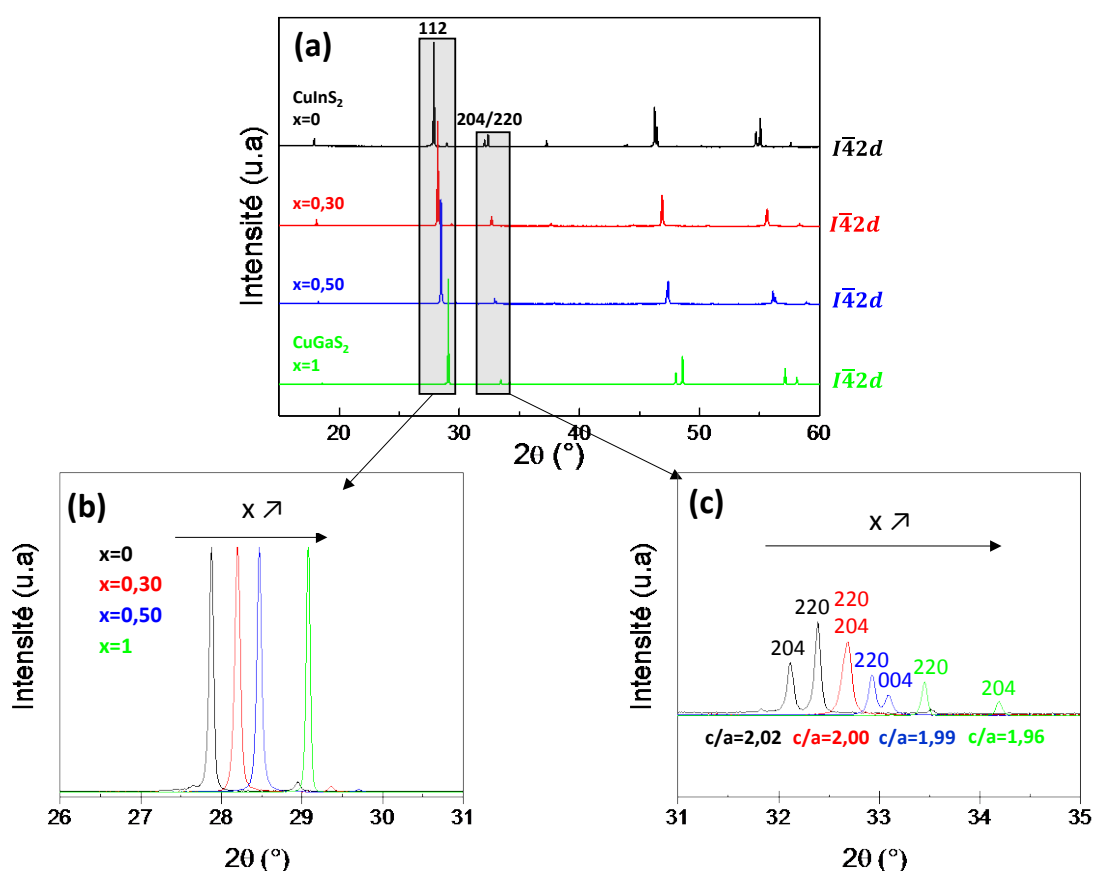


Figure 1 : (a) Diagrammes de diffraction des poudres des échantillons stœchiométriques CIGS (b) Le décalage du pic 112 vers la droite avec le taux de gallium est en accord avec la taille plus petite de l'atome et donc du volume de maille (c) L'inversion des pics 204 et 220 traduit un changement du rapport c/a

Le Tableau 2 récapitule pour chaque composition visée, la composition réelle de l'échantillon déterminée par EDX et le groupe d'espace qui a servi à l'affinement du modèle. Les compositions moyennes obtenues sont très proches des compositions visées. L'échantillon $x = 0,50$ est d'ailleurs celui qui a servi de standard pour obtenir les facteurs de correction comme expliqué au Chapitre 2.

| x | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | Groupe d'espace identifié | V _{maille} (Å ³) |
|-----|--|--|---------------------------|---------------------------------------|
| 0 | CuInS ₂ | Cu _{0,99(1)} In _{0,99(1)} S _{2,00(4)} | $I\bar{4}2d$ | 339,3 |
| 0,3 | Cu(In _{0,7} Ga _{0,3})S ₂ | Cu _{1,00(1)} In _{0,69(3)} Ga _{0,30(3)} S _{2,00(1)} | $I\bar{4}2d$ | 326,7 |
| 0,5 | Cu(In _{0,5} Ga _{0,5})S ₂ | Cu ₁ In _{0,48} Ga _{0,52} S ₂ (standard*) | $I\bar{4}2d$ | 319,8 |
| 1 | CuGaS ₂ | Cu _{1,00(1)} Ga _{1,02(1)} S _{2,00(1)} | $I\bar{4}2d$ | 301,3 |

Tableau 2 : Récapitulatif des échantillons stœchiométriques avec les compositions des phases déterminées par EDX et les volumes déterminés par affinement
*cf Chapitre 2

Du fait de la différence de taille entre l'atome d'indium et de gallium qui est plus petit, et comme décrit dans la littérature¹, les paramètres de maille diminuent lorsque la teneur en gallium augmente comme représenté en Figure 2. Ces évolutions sont affines et en accord avec la loi de Vegard.

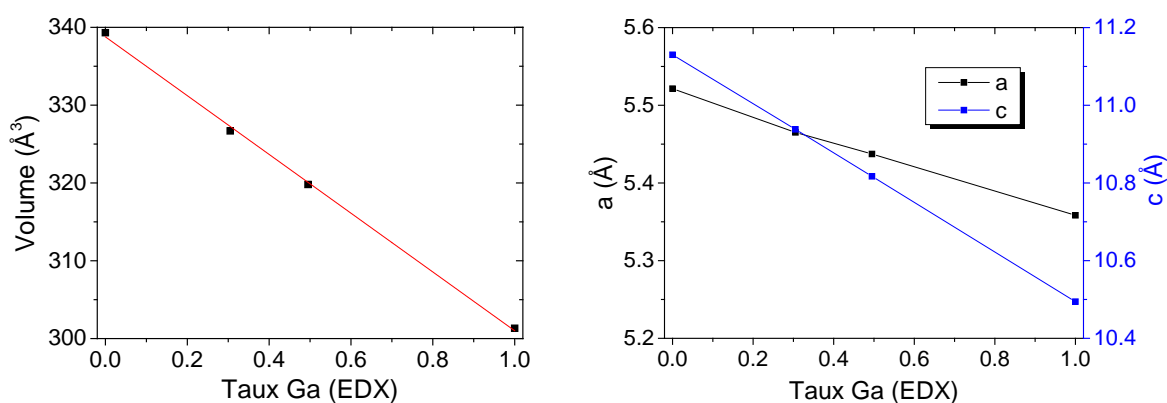


Figure 2 : Évolution des paramètres et du volume de maille de la structure chalcopryrite déterminés par affinement en fonction du taux de gallium déterminé par EDX pour les échantillons stœchiométriques

Pour chacun des échantillons, un monocristal a pu être prélevé et analysé en DRX. À chaque fois, la composition obtenue par affinement de la structure est assez proche de celle visée et obtenue en EDX. Les résultats des affinements sont reportés dans le Tableau 3. La teneur en gallium $x[\text{Ga}]$ indiquée est la composition obtenue à partir de l'affinement de la structure du cristal correspondant et $x(\text{S})$ est la position de l'atome de soufre. Les valeurs $R_{\text{obs}}/wR_{\text{obs}}$ sont très correctes et les résidus de densité électronique notés FD (en $e^{-}/\text{\AA}^3$) sont faibles et symétriques. Tous ces composés cristallisent dans la structure chalcopryrite (décrite au Chapitre 1) dans laquelle les cations sont localisés sur des positions spéciales (i.e. Cu sur le site 4a (0 ; 0 ; 0) et In et Ga sur le site 4b (0 ; 0 ; 0,5)) tandis que le soufre occupe le site 8d ($x, 1/4, 1/8$) avec la coordonnée $x(\text{S})$ allant de 0,2308(3) à 0,2556(3) quand la teneur en gallium augmente de 0 à 1. Lorsque x augmente, les atomes de gallium s'insèrent sur le site de l'indium sans affecter le site du cuivre et les paramètres de maille varient de façon affine avec le taux de gallium. En fait, il n'y a que la distance entre le soufre et les ions trivalents qui change tandis que la distance entre le cuivre et le soufre reste constante (voir plus loin le Tableau 11).

| $x[\text{Ga}]$ | a (Å) | c (Å) | $x(\text{S})$ | $R_{\text{obs}}/wR_{\text{obs}}$ | FD ($e^-/\text{\AA}^3$) |
|----------------|---------|---------|---------------|----------------------------------|---------------------------|
| 0 | 5,5214 | 11,1301 | 0,22984(15) | 1,58/4,41 | 0,44/-0,34 |
| 0,305(1) | 5,4651 | 10,938 | 0,2372(3) | 3,10/5,67 | 0,91/-0,99 |
| 0,495(13) | 5,4373 | 10,8171 | 0,2429(3) | 3,25/7,10 | 2,10/-1,93 |
| 1 | 5,3584 | 10,4944 | 0,2556(3) | 1,85/4,82 | 1,01/-1,03 |

Tableau 3 : Paramètres de mailles et coordonnées des atomes de soufre obtenus à partir de la diffraction des rayons X sur les monocristaux des composés stœchiométriques en cuivre dans le groupe d'espace $\bar{1}42d$

Jusqu'à présent les études sur toute la solution solide avaient été réalisées uniquement sur des poudres. Ces résultats sur monocristaux complètent ceux déjà publiés pour des monocristaux des compositions extrêmes CuInS_2 et CuGaS_2 , en y ajoutant les valeurs pour des composés mixtes In/Ga et confirment que l'indium et le gallium se partagent le même site tandis que le cuivre se trouve sur un autre site. Seule la diffraction sur monocristal permet d'avoir un modèle de structure fiable comme ici, et il sera vu plus loin que dans le cas de CGS avec un déficit en cuivre $z = 0,09$ que l'analyse sur poudre ne l'apporte pas forcément.

Comme expliqué dans le Chapitre 1, le remplacement de l'indium par le gallium a pour impact une augmentation du gap de 1,53eV à 2,43eV². Cette augmentation de gap est constatable sur les spectres de réflectance diffuse donnés en Figure 3. La dérivée permet d'obtenir le gap de chaque matériau avec une précision de quelques centièmes d'eV. La technique reste néanmoins plus qualitative que quantitative.

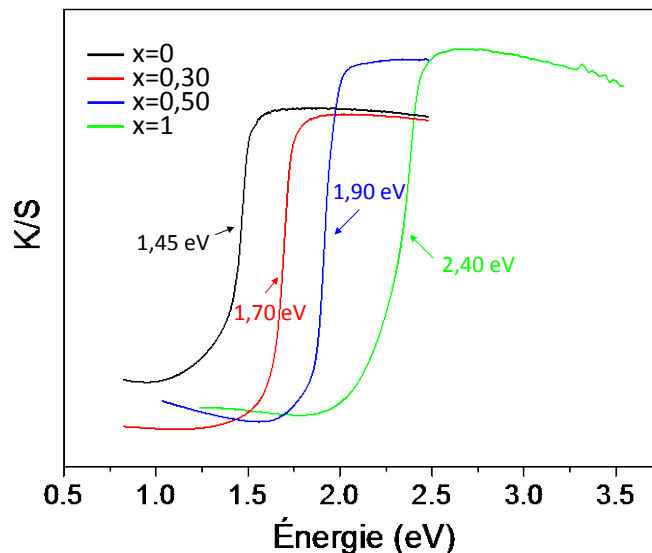


Figure 3 : Spectres de réflectance diffuse corrigés des échantillons stœchiométriques

Des photographies des poudres obtenues sont données en Figure 4. Le changement de gap impacte la couleur des poudres qui passe du noir au marron pour des tailles de cristallites similaires. Parmi nos échantillons, seul CuGaS_2 ($x = 1$) a une couleur différente, toutes les autres apparaissant noires.

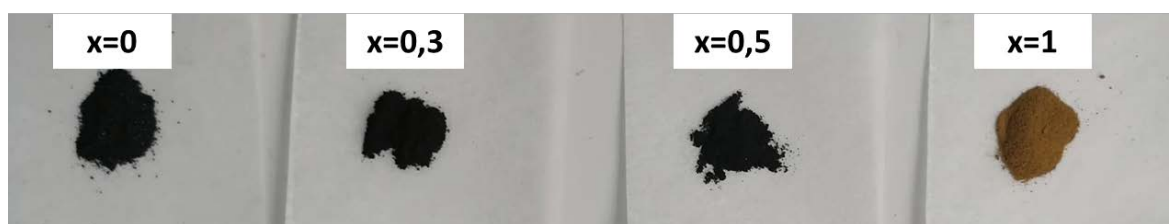


Figure 4 : Évolution de la couleur des poudres du pur indium CuInS_2 $x = 0$ au pur gallium CuGaS_2 $x = 1$

Finalement, les poudres obtenues sont toutes pures et aucune autre phase n'a été détectée. Pour les différentes teneurs de gallium, la structure déterminée est confirmée par affinement du modèle structurale à partir des données sur monocristaux est la structure chalcopyrite. Il existe bien une solution solide continue entre CuInS_2 et CuGaS_2 , représentée en Figure 5.

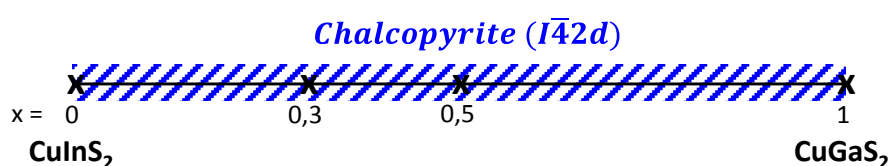


Figure 5 : Schéma récapitulatif du domaine d'existence des composés visés stœchiométriques

1.2. Les composés visés riches en cuivre : $z = -0,09$

Dans les procédés de dépôts de couches minces, du cuivre est souvent mis en excès afin d'améliorer la cristallisation du matériau. Il peut être intéressant de voir l'effet d'un tel excès sur les composés massifs, et savoir si le cuivre en excès est susceptible de s'insérer dans la structure chalcopyrite. Pour chaque série de x , un composé avec un léger excès correspondant à $z = -0,09$ a été synthétisé. Les diagrammes de DRX sur poudres (Figure 6) sont superposables avec ceux obtenus pour les composés stœchiométriques, confirmant la formation de la phase chalcopyrite, à la différence de pics supplémentaires attribués à une phase de sulfure de cuivre Cu_xS_y (ici ce pourrait être une structure hexagonale selon la base de données PDF du laboratoire mais de nombreux composés dérivés de Cu_xS_y existent).

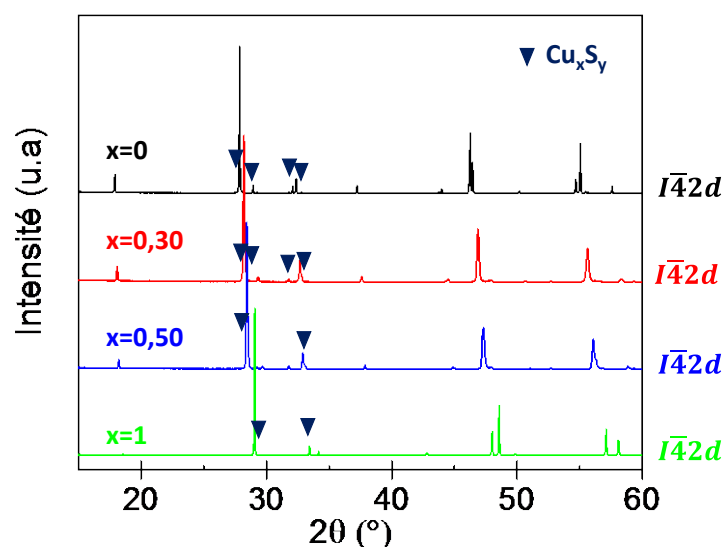


Figure 6 : Diagrammes de diffraction des poudres des échantillons CIGS visés riches en cuivre
Des pics supplémentaires sont indexés à une phase Cu_xS_y

Cette phase de sulfure de cuivre est facilement discernable au microscope à balayage en mode électrons rétrodiffusés : sur la Figure 7, montrant un grain de l'échantillon $x = 0,30$, les zones plus foncées sont riches en cuivre et soufre, et les zones plus claires correspondent à la phase stœchiométrique.

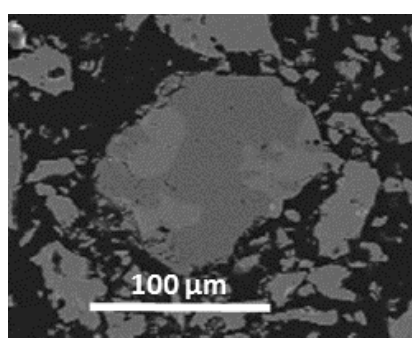


Figure 7 : Image en microscopie à balayage en mode électrons rétrodiffusés d'un grain de l'échantillon de composition $x = 0,30$ avec un excès de cuivre montrant deux phases : $\text{Cu}_{1,01(2)}\text{Ga}_{0,26(3)}\text{In}_{0,73(3)}\text{S}_{2,00(1)}$ (zones claires) et Cu_xS_y (zones foncées)

Par analyse EDX, aucune phase de type CIGS riche en cuivre n'a été identifiée. Si une telle phase existait, il faudrait que du cuivre s'insère éventuellement en interstitiel, ce qui n'est pas le cas et le cuivre en excès forme avec le soufre un composé binaire de sulfure de cuivre. Tous les échantillons sont donc un mélange entre une phase stœchiométrique CIGS et Cu_xS_y .

| x | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | Groupe d'espace identifié | V _{maille} (Å ³) |
|-----|--|--|---------------------------|---------------------------------------|
| 0 | Cu _{1,09} In _{0,97} S ₂ | Cu _{1,01(1)} In _{0,99(1)} S _{2,00(1)} + Cu _x S _y | I $\bar{4}2d$ | 339,9 |
| 0,3 | Cu _{1,09} (In _{0,7} Ga _{0,3}) _{0,97} S ₂ | Cu _{1,01(2)} Ga _{0,26(3)} In _{0,73(3)} S _{2,00(1)} + Cu _x S _y | I $\bar{4}2d$ | 328,3 |
| 0,5 | Cu _{1,09} (In _{0,5} Ga _{0,5}) _{0,97} S ₂ | Cu _{1,01(2)} Ga _{0,54(9)} In _{0,47(7)} S _{2,00(1)} + Cu _x S _y | I $\bar{4}2d$ | 320,1 |
| 1 | Cu _{1,09} Ga _{0,97} S ₂ | Cu _{1,02(1)} Ga _{1,02(1)} S _{2,00(1)} + Cu _x S _y | I $\bar{4}2d$ | 300,6 |

Tableau 4 : Récapitulatif des échantillons « riches en cuivres » avec les compositions des phases déterminées par EDX et les volumes déterminés par affinement

Les paramètres de maille obtenus pour la structure chalcopryrite après affinement du modèle structural à partir des diagrammes de poudres avec un excès de cuivre sont donc comparables à ceux des composés visés stœchiométriques obtenus précédemment (Figure 8). Les analyses EDX montrent néanmoins que x est légèrement différent pour les composés mixtes In/Ga (en raison des différences liées à la pesée lors des manipulations) ce qui engendre une très petite variation du volume de maille. Elles montrent aussi que le taux de cuivre est légèrement supérieur pour les phases obtenues avec du sulfure de cuivre, mais l'EDX donnant une valeur moyenne sur une zone, il est possible que la sonde prenne en compte une zone riche en sulfures de cuivre et ne signifie donc pas forcément que la phase chalcopryrite est plus riche en cuivre que celle des composés visés stœchiométriques.

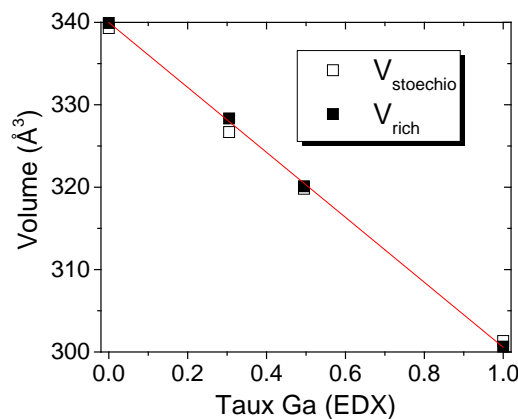


Figure 8 : Comparaison du volume de maille déterminé par affinement pour la structure chalcopryrite des échantillons CIGS visés stœchiométriques V_{stoechio} et riches en cuivre V_{rich} en fonction du taux de gallium déterminé par EDX. Les valeurs obtenues sont superposables.

L'excès de cuivre entraîne la formation de sulfures de cuivre Cu_xS_y en plus du composé stœchiométrique, et ne semble pas s'insérer dans la structure chalcopryrite ou en très petite quantité non mesurable. Aucune différence de cristallisation notable n'a été observée avec du cuivre en excès sur les composés massifs mais cet excès a néanmoins l'avantage d'empêcher la formation des phases pauvres en cuivre. La Figure 9 résume les résultats pour cette série de composés.

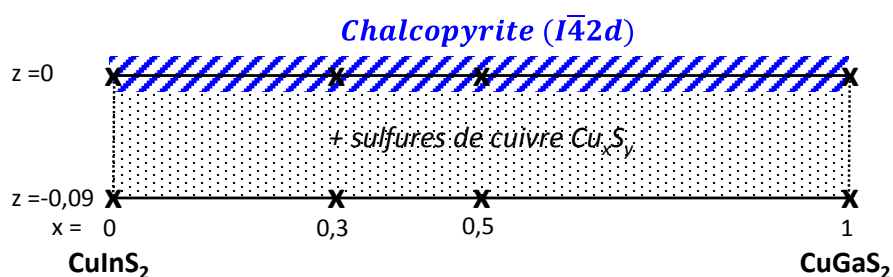


Figure 9 : Schéma récapitulatif des phases obtenues pour les composés visés « riches en cuivre »

1.3. Les composés purs indium : $x = 0$

Trois échantillons sont présentés ici pour la série ne contenant pas de gallium avec différentes valeurs de $z = 0$; 0,09 et 0,30. Les diagrammes DRX sur poudres montre qu'à l'introduction d'un déficit en cuivre même très faible ($z = 0,09$), un biphasage se crée entre une phase proche de la stœchiométrie de structure chalcopryrite et une phase très déficitaire en cuivre, de composition proche de $\text{Cu}_{0,25}\text{In}_{1,25}\text{S}_2$ (ou écrit autrement CuIn_5S_8), comme on peut le voir sur les diagrammes de diffraction de la Figure 10. Cette nouvelle phase est de structure thiospinelle et aucune autre phase pauvre en cuivre ne se forme. L'équilibre entre ces deux phases a déjà été présentée dans la littérature^{3,4} et explique des difficultés à obtenir une phase pure et stœchiométrique lors d'un dépôt du matériau CIS en couche mince : la phase déficitaire peut se former rapidement s'il y a un déficit de cuivre local.

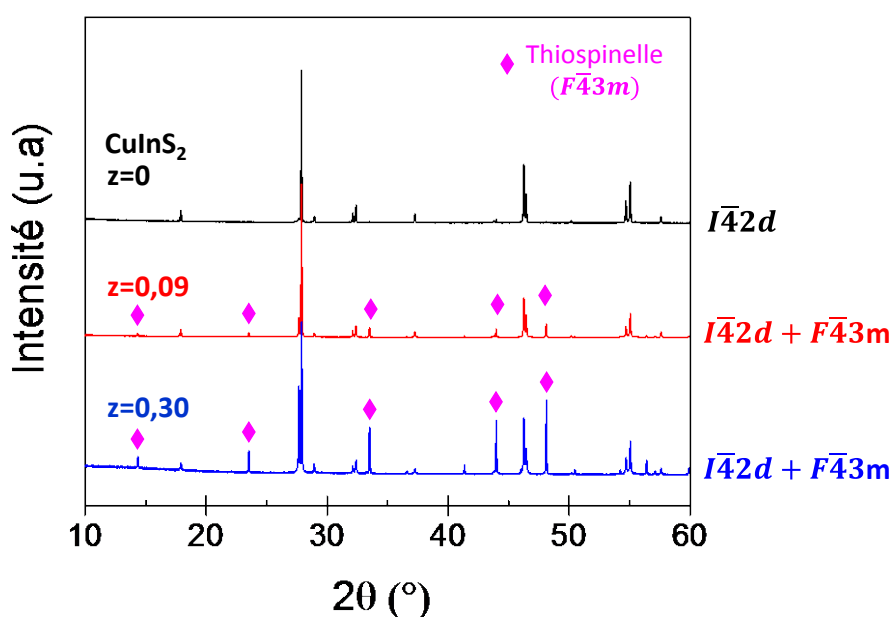


Figure 10 : Diagrammes de diffraction des poudres purs indium pour différents déficits en cuivre visés « z ». Une nouvelle phase thiospinelle apparaît

Les affinements de Rietveld sur ces diagrammes permettent d'estimer le pourcentage de cette phase qui passe de 12 % à 40 % entre un déficit visé $z = 0,09$ et $z = 0,30$. Un monocristal de composition $\text{Cu}_{0,25}\text{In}_{1,25}\text{S}_2$ a été prélevé dans la poudre avec un z visé 0,30. Sa structure est de type cubique thiospinelle, de groupe $F\bar{4}3m$, et le résultat de son affinement est donné dans le Tableau 5, avec des facteurs résiduels $\text{GOF} = 1,62$, $R_{\text{obs}} = 1,96\%$ et $\text{FD} = 1,01/-0,55 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

| Site | s.o.f. | x | y | z | $U_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|--------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|
| In_4a | 0.704(8) | 0 | 0 | 0 | 0.0125(2) |
| Cu_4a | 0.296(8) | 0 | 0 | 0 | - |
| In_4c | 0.296(8) | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.0160(2) |
| Cu_4c | 0.704(8) | 0.25 | 0.25 | 0.25 | - |
| In_16e | 1 | 0.6222(6) | 0.6222(6) | 0.6222(6) | 0.0161(1) |
| S1 | 1 | 0.3799(2) | 0.3799(2) | 0.3799(2) | 0.0109(2) |
| S2 | 1 | 0.8676(1) | 0.8676(1) | 0.8676(1) | 0.0103(2) |

Tableau 5 : Données et résultats de l'affinement sur monocristal de $\text{Cu}_{0,25}\text{In}_{1,25}\text{S}_2$ dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$
 $GOF = 1,62$, $R_{obs} = 1,96\%$, $FD = 1,01/-0,55 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Le site 4a est majoritairement occupé par l'indium et le site 4c par le cuivre dans le cas de la thiospinelle CuIn_5S_8 contrairement à ce qui est reporté dans la littérature ($\text{SOF}(\text{In}_{4a})=0,476$ et $\text{SOF}(\text{Cu}_{4a})=0,524$)⁵ avec des taux d'occupation différents probablement dus au fait que la méthode de synthèse est différente.⁶ Les sites 16e octaédriques sont exclusivement occupés par l'indium. La représentation schématique de la structure thiospinelle est donnée en Figure 11.

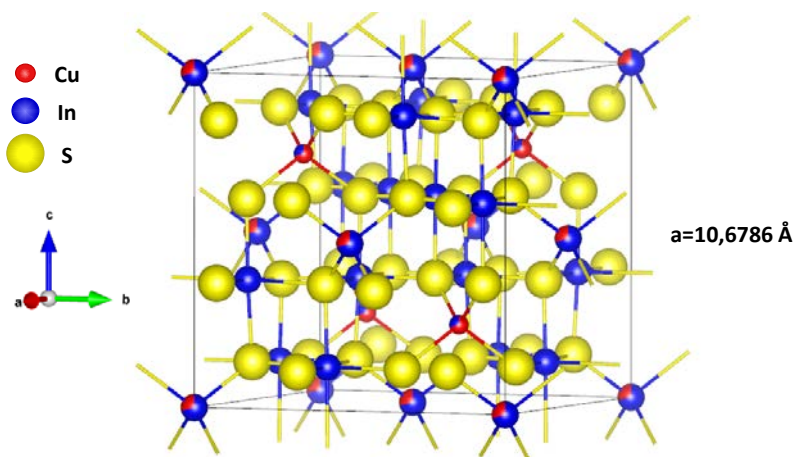


Figure 11 : Représentation de la structure thiospinelle CuIn_5S_8 ($\text{Cu}_{0,25}\text{In}_{1,25}\text{S}_2$) de groupe d'espace $F\bar{4}3m$

Les résultats obtenus par EDX et DRX pour chacune des phases pures indium sont regroupés dans le Tableau 6 et montrent que seules les deux phases chalcopryrite et thiospinelle existent et qu'un déficit même faible ($z = 0,09$) provoque le biphasage entre les deux.

| z | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | Groupe d'espace identifié | $V_{maille} (\text{\AA}^3)$ |
|------|--|---|---------------------------|-----------------------------|
| 0 | CuInS_2 | $\text{Cu}_{0,99(1)}\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,000(4)}$ | $I\bar{4}2d$ | 339,8 |
| 0,09 | $\text{Cu}_{0,91}\text{In}_{1,03}\text{S}_2$ | $\text{Cu}_{0,94(1)}\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 339,7 |
| | | $\text{Cu}_{0,25(0)}\text{In}_{1,23(0)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $F\bar{4}3m$ | 1221,0 |
| 0,3 | $\text{Cu}_{0,70}\text{In}_{1,10}\text{S}_2$ | $\text{Cu}_{0,96(1)}\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,00(2)}$ | $I\bar{4}2d$ | 339,5 |
| | | $\text{Cu}_{0,27(1)}\text{In}_{1,22(1)}\text{S}_{2,00(2)}$ | $F\bar{4}3m$ | 1220,2 |

Tableau 6: Récapitulatif des échantillons purs indium avec les compositions des phases déterminées par EDX et les volumes déterminés par affinement

Pour conclure sur la série $x = 0$, aucune phase avec un déficit en cuivre autre que la thiospinelle n'a été identifiée. La Figure 12 illustre le biphasage qui apparaît immédiatement pour $z = 0,09$. Le domaine de stabilité de la structure chalcopryrite est donc très étroit autour de la stœchiométrie dans le cas des composés purs indium.

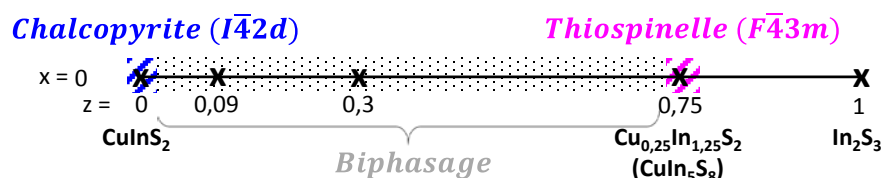


Figure 12 : Schéma récapitulatif du domaine d'existence des phases des composés purs indium

1.4. Les composés purs gallium : $x = 1$

De façon générale, les composés purs gallium ont été beaucoup moins étudiés que les composés purs indium. Dans les années 70, une étude sur poudres et cristaux de Kokta et al.⁷ a estimé une conservation de la structure chalcopryrite jusqu'à $z = 0,16$, et plus récemment, l'équipe de Maeda a confirmé une limite similaire.^{8,9} Leur conclusion est qu'un déficit en cuivre entraîne la formation d'un composé CuGa_5S_8 (notation équivalente de $\text{Cu}_{0,25}\text{Ga}_{1,25}\text{S}_2$) de structure pseudo-stannite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$, assimilable à celle de CuIn_5Se_8 , et qu'il existe une zone importante de biphasage entre la phase chalcopryrite et cette phase pseudo-stannite. L'existence d'autres phases pauvres en cuivre telle qu'une phase CuGa_3S_5 reste assez floue. Afin d'avoir plus d'informations, plusieurs échantillons purs gallium avec différents déficits en cuivre $z = 0 ; 0,09 ; 0,21 ; 0,30$ et $0,60$ ont été synthétisés et les diagrammes de diffraction correspondant sont donnés en Figure 13.

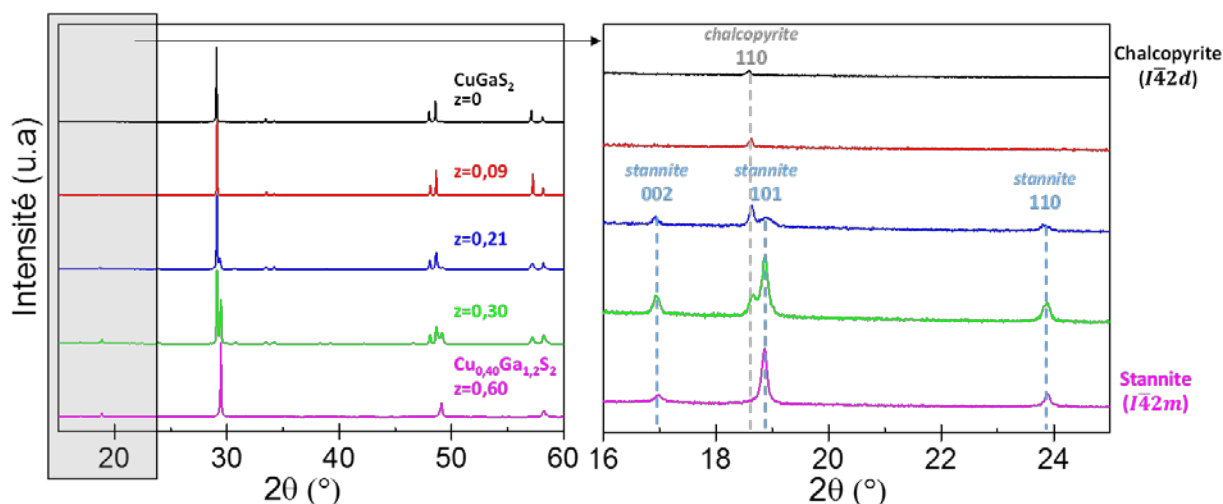


Figure 13 : Diagrammes de diffraction des poudres purs gallium avec un biphasage visible pour $z=0,21$ et $z=0,30$.

Les échantillons $z = 0$, $z = 0,09$ et $z = 0,60$ sont monophasés, avec la structure chalcopryrite $I\bar{4}2d$ pour l'échantillon stœchiométrique et la structure pseudo-stannite $I\bar{4}2m$ pour $z = 0,60$. En comparant juste les diagrammes sur poudres, l'échantillon $z = 0,09$ est assimilable à celui de $z = 0$ de structure chalcopryrite, mais un monocristal prélevé dans la préparation a permis de définir la structure réelle

comme expliqué plus loin. Par ailleurs un biphasage est visible pour les échantillons $z = 0,21$ et $z = 0,30$ avec les pics correspondant à ceux des diagrammes des échantillons $z = 0,09$ et $z = 0,60$. Étonnamment, ce biphasage n'est pas visible en EDX-MEB et une seule composition est identifiable. Celui-ci doit donc exister à très petite échelle, par intercroissances, ce qui n'est pas visible à l'échelle microscopique en EDX, mais qui peut être détecté en DRX. Les résultats des analyses EDX pour chaque échantillon et les volumes de maille obtenus après affinement par la méthode de Rietveld sont donnés dans le Tableau 7.

| z | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | GE identifié | V_{maille} (Å³) |
|-------------|--|---|--|---|
| 0 | CuGaS ₂ | Cu _{1,00(1)} Ga _{1,02(1)} S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 300,6 |
| 0,09 | Cu _{0,91} Ga _{1,03} S ₂ | Cu _{0,91(1)} Ga _{1,06(1)} S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2m$ | 299,1 |
| 0,21 | Cu _{0,79} Ga _{1,07} S ₂ | Cu _{0,801(1)} Ga _{1,08(1)} S _{2,00(1)} Une seule phase identifiable | <i>I</i> $\bar{4}2m$ <i>I</i> $\bar{4}2m$ | 299,4 291,2 |
| 0,30 | Cu _{0,70} Ga _{1,1} S ₂ | Cu _{0,69(1)} Ga _{1,13(1)} S _{2,00(1)} Une seule phase identifiable | <i>I</i> $\bar{4}2m$ <i>I</i> $\bar{4}2m$ | 298,9 288,9 |
| 0,60 | Cu _{0,40} Ga _{1,20} S ₂ | Cu _{0,412(3)} Ga _{1,27(2)} S _{2,00(2)} + Ga ₂ O ₃ | <i>I</i> $\bar{4}2m$ | 288,8 |

Tableau 7 : Récapitulatif des échantillons purs gallium avec les compositions des phases déterminées par EDX et les volumes déterminés par affinement
(en gras le volume correspondant au composé $z=0,09$ et en rouge le volume correspondant au composé $z=0,60$)

La surestimation du gallium dans le cas de l'échantillon $z = 0,60$ est due à la présence de Ga₂O₃ détectée sur le diagramme. Pour les composés biphasés $z = 0,21$ et $z = 0,30$, les volumes de mailles déterminés par affinement des modèles structuraux dans le groupe d'espace *I* $\bar{4}2m$ confirment qu'un des volumes de maille correspond à celui du composé $z = 0,09$. L'autre volume de maille correspond sans ambiguïté à la phase Cu_{0,412(3)}Ga_{1,27(2)}S_{2,00(2)} dans le cas de $z = 0,30$, mais il est plus élevé (291,2 Å³) dans le cas de $z = 0,21$. Il est donc sûrement possible de stabiliser une phase stannite un peu plus riche en cuivre que Cu_{0,412(3)}Ga_{1,27(2)}S_{2,00(2)}. Une confirmation a été donnée par des synthèses réalisées par Marie Ollivier à l'IMN : une trempe à l'eau d'un matériau visé Cu_{0,70}Ga_{1,1}S₂ a été réalisée à 800°C et a mené à une poudre monophasée de structure stannite mais avec un désordre structural. Il pouvait en effet paraître étrange qu'un biphasage se forme entre deux phases de même structure, mais ces deux phases doivent cependant être thermodynamiquement plus stables.

En se basant seulement sur les résultats de la diffraction des rayons X sur poudres, le changement de structure pour des composés monophasés n'aurait lieu que pour la phase la plus déficitaire Cu_{0,40}Ga_{1,20}S₂. En réalité, la diffraction sur monocristal a apporté plus d'informations. Dans la structure chalcopryrite, décrite dans le groupe d'espace *I* $\bar{4}2d$, les réflexions $hhl = 2h+l \neq 4n$ telles que 002 et 110 sont systématiquement d'intensité nulle. Pour un cristal de composition prélevé dans la poudre de l'échantillon $z = 0,09$, les intensités de ces réflexions sont significativement différentes de 0 ce qui oblige à rejeter le groupe d'espace *I* $\bar{4}2d$ au profit du groupe *I* $\bar{4}2m$. Ces réflexions sont trop peu intenses pour être visibles sur la poudre dans le cas de $z = 0,09$.

La différence entre la structure chalcopryrite et la structure pseudo-stannite, qui sont toutes les deux quadratiques, se situe au niveau du plan $z = 1/4$, le plan $z = 0$ étant identique. Dans le cas de *I* $\bar{4}2d$, il y a un plan de glissement entre les deux plans et les positions des atomes sont équivalentes d'un plan à

l'autre (noté 4a et 4b). Pour $\bar{I}42m$, toutes les positions du plan $z = 1/4$ sont équivalentes et sont partagées par le cuivre et le gallium (site 4d). Il n'y a plus de symétrie entre les deux plans, mais deux miroirs diagonaux.

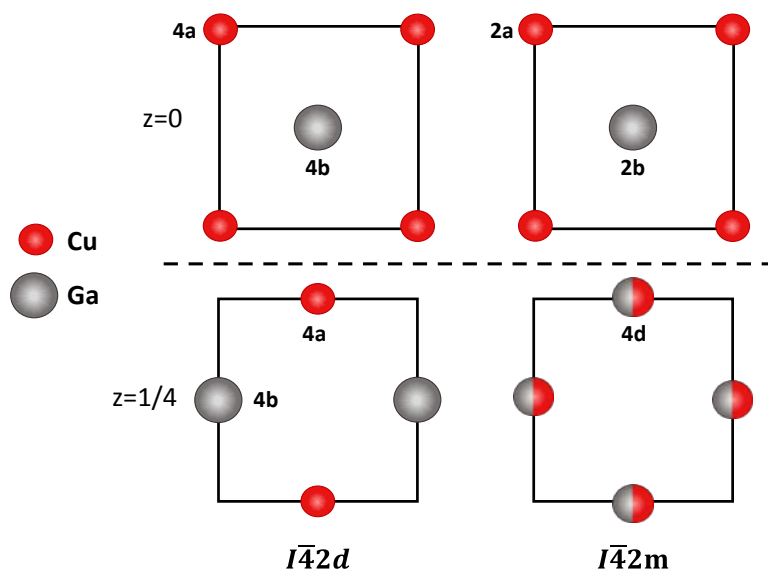
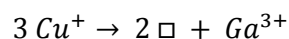


Figure 14 : Représentation schématique des plans $z = 0$ et $z = 1/4$ selon le groupe d'espace $\bar{I}42d$ ou $\bar{I}42m$

Pour les phases déficitaires en cuivre, il faut réfléchir à la place préférentielle des lacunes de cuivre ainsi qu'à l'insertion de gallium qui vient compenser la perte de charges tel que :



L'affinement montre sans ambiguïté que les lacunes de cuivre sont situées sur le site 2a. Deux modèles sont alors possibles pour l'insertion du gallium compensateur :

- selon le Modèle 1, le gallium se trouve en partie sur le site 2a et le site 4d est partagé par Cu et Ga
- selon le Modèle 2, le gallium se trouve uniquement sur le site 4d partagé et il n'y en a pas sur le site 2a

| Modèle 1 : Formule affinée : $\text{Cu}_{0.875}\text{Ga}_{1.042}\text{S}_2$ | | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|--------------------------------|
| Site | s.o.f. | x | y | z | $U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$ |
| Cu_2a | 0.754(4) | 0 | 0 | 0 | 0.0186(2) |
| Ga_2a | 0.0821(13) | 0 | 0 | 0 | 0.0186(2) |
| Ga_2b | 1 | 0.5 | 0.5 | 0 | 0.00907(14) |
| Ga_4d | 0.5 | 0.5 | 0 | 0.25 | 0.01184(14) |
| Cu_4d | 0.5 | 0.5 | 0 | 0.25 | 0.01184(14) |
| S | 1 | 0.74773(7) | 0.25227(-) | 0.12433(4) | 0.00993(18) |

| Modèle 2 : Formule affinée : $\text{Cu}_{0.874}\text{Ga}_{1.042}\text{S}_2$ | | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|--------------------------------|
| Site | s.o.f. | x | y | z | $U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$ |
| Cu_2a | 0.839(3) | 0 | 0 | 0 | 0.0182(2) |
| Ga_2b | 1 | 0.5 | 0.5 | 0 | 0.00900(14) |
| Ga_4d | 0.5419(14) | 0.5 | 0 | 0.25 | 0.01183(15) |
| Cu_4d | 0.455(4) | 0.5 | 0 | 0.25 | 0.01183(15) |
| S | 1 | 0.74772(7) | 0.25228(-) | 0.12432(4) | 0.00986(18) |

Tableau 8 : Résultats des affinements sur monocristal selon deux modèles dans le groupe d'espace $\bar{1}42m$

Modèle 1 : $GOF=1,00$, $R_{\text{obs}}=2,07\%$ et $FD=0,5/-0,69 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Modèle 2 : $GOF=1,14$, $R_{\text{obs}}=2,06\%$ et $FD=0,34/-0,45 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Les facteurs de qualité de l'affinement ne permettent pas de trancher, bien que la différence de Fourier FD soit meilleure pour le Modèle 2. Il est alors possible de raisonner sur l'environnement autour du soufre. En effet, l'équilibre des charges locales schématisé dans la Figure 15 montre que si sur le site 2a se trouve :

- du cuivre Cu^+ : l'équilibre des charges locale est respecté tel que $((1+3+3+1)/4)-2 = 0$
- une lacune \square : l'équilibre des charges locale n'est pas respecté tel que $((1+3+3)/4)-2 < 0$
- du gallium Ga^{3+} : l'équilibre des charges locale est très défavorable tel que $((1+3+3+3)/4)-2 \gg 0$

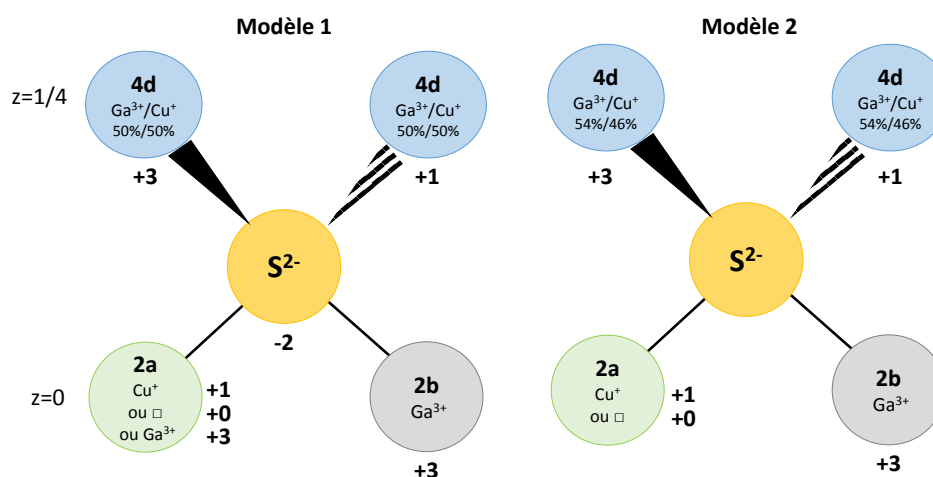


Figure 15 : Environnements du soufre selon le Modèle 1 ou 2 envisagé

et dans ce cas-là, le Modèle 2 paraît en moyenne plus favorable que le Modèle 1 et est donc le modèle retenu.

La Figure 16 illustre les différentes structures définies pour les matériaux purs gallium :

- la structure chalcopryrite ($I\bar{4}2d$) pour le composé stœchiométrique
- la structure pseudo-stannite ($I\bar{4}2m$) pour les phases pauvres en cuivre pour $z = 0,09$

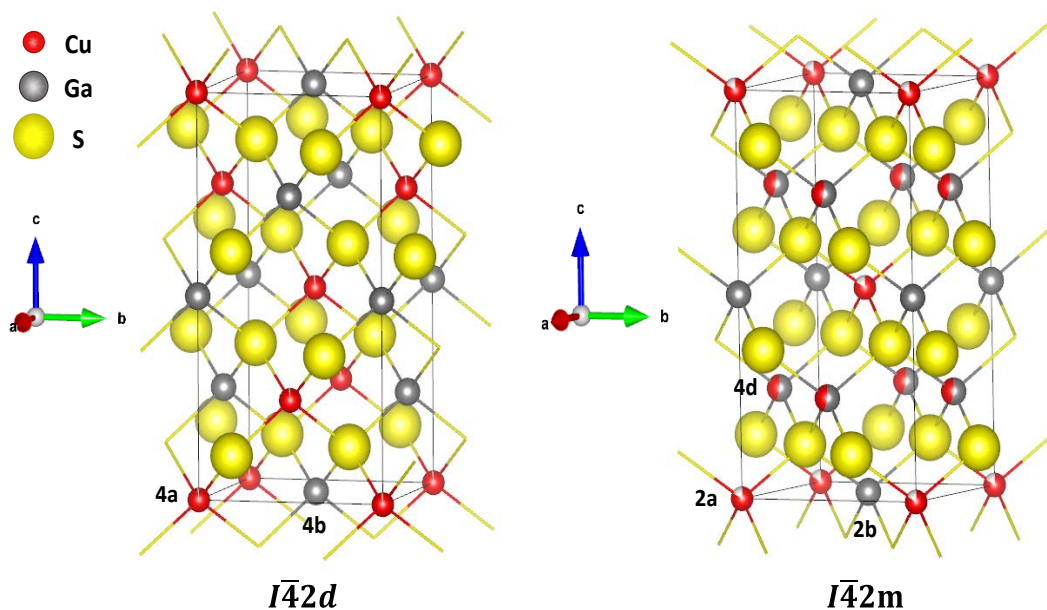


Figure 16 : Comparaison de la structure des composés purs gallium de structure chalcopryrite $I\bar{4}2d$ ($z = 0$) et de structure pseudo-stannite $I\bar{4}2m$ (ici pour $z = 0,09$) où les lacunes se situent en site 2a

En ce qui concerne les propriétés opto-électroniques, un déficit en cuivre a pour effet une légère augmentation du gap de 1,70 eV à 1,75 eV, déterminé ici par réflectance diffuse (Figure 17).

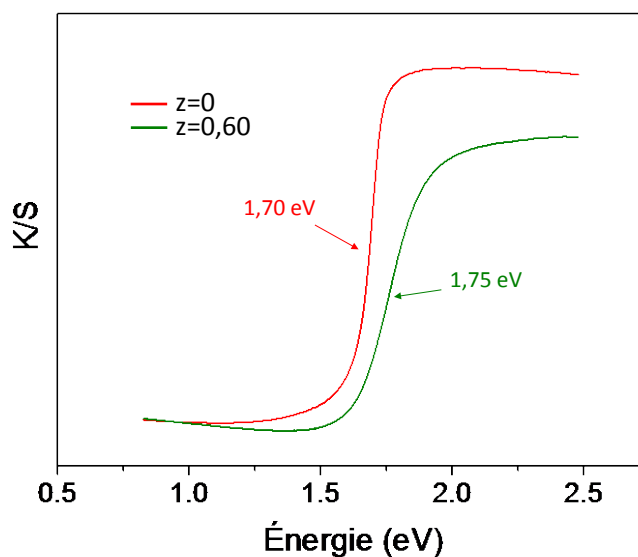


Figure 17 : Spectres de réflectance diffuse corrigés des échantillons stœchiométriques

Pour récapituler, dans le cas des composés purs gallium, un petit déficit en cuivre ($z = 0,09$) entraîne un changement vers une structure définie dans le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ mais qui reste de symétrie quadratique, et non chalcopryrite comme rapportée dans la littérature pour de faibles écarts à la

stœchiométrie. Il apparaît que la phase $\text{Cu}_{0,40}\text{Ga}_{1,20}\text{S}_2$ existe et qu'entre $z = 0,09$ et $z = 0,60$ il y ait un équilibre entre deux phases stannites comme représenté en Figure 18. Ce résultat est complètement différent de ce qui a été obtenu pour les composés purs indium dont la structure ne tolère aucun déficit en cuivre.

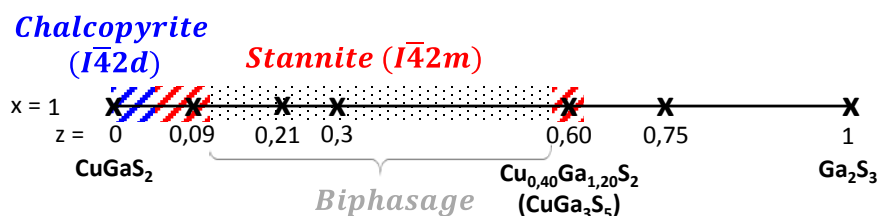


Figure 18 : Schéma récapitulatif du domaine d'existence des phases des composés purs gallium

1.5. Les composés mixtes indium/gallium : $x = 0,3$ et $x = 0,5$

Dans la littérature, il y a très peu d'informations sur des composés massifs CIGS mixtes et déficitaires en cuivre. Deux séries sont présentées ici, avec des teneurs en gallium différentes $x = 0,30$ et $x = 0,50$. Les deux séries adoptent un comportement similaire à l'introduction d'un déficit en cuivre comme le montre les diagrammes de RX sur poudres en Figure 19 : un biphasage est visible à partir d'une valeur de $z = 0,09$ pour la série $x = 0,30$ et $z = 0,21$ pour la série $x = 0,50$.

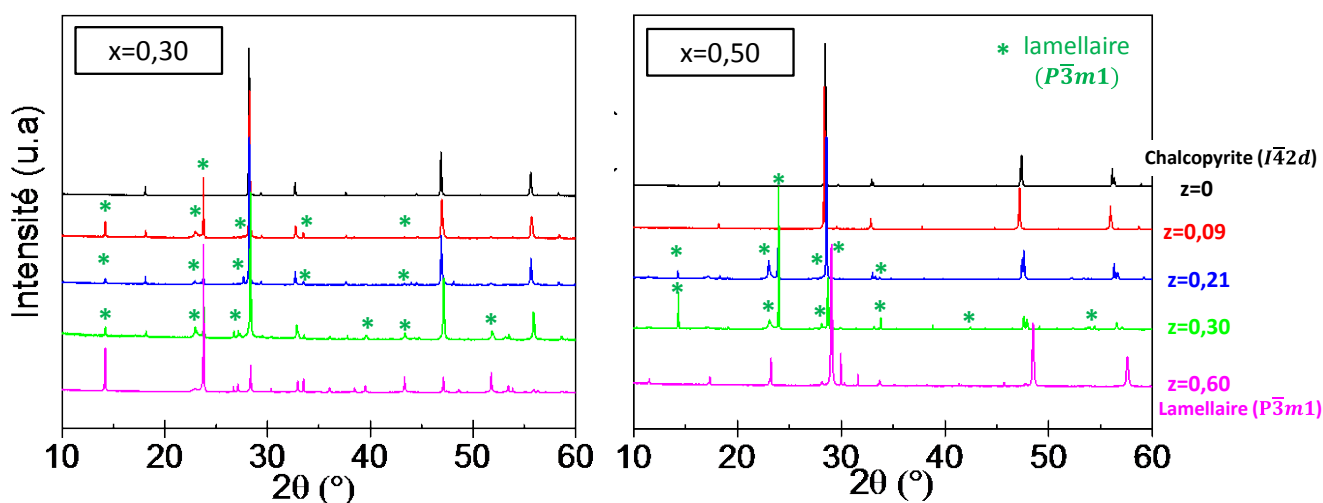


Figure 19 : Diagrammes de diffraction des poudres mixtes In/Ga avec $x = 0,30$ et $x = 0,50$ pour différents déficits en cuivre visés « z »

Une nouvelle phase de symétrie trigonale apparaît

Une nouvelle structure jamais définie pour les composés mixtes a été mise en évidence pour les composés très déficitaires en cuivre avec $z = 0,60$: une structure trigonale lamellaire de type GaInS_3 et décrite dans le groupe d'espace $P\bar{3}m1$. Les épaulements à gauche des pics sont considérés comme étant dû à des intercroissances dans ces matériaux. Pour les composés mixtes visés déficitaires en cuivre, le biphasage est un équilibre entre la phase chalcopyrite et la phase trigonale. Les valeurs des volumes de maille après analyses des diagrammes de poudres par la méthode de Le Bail sont rapportées dans le Tableau 9, ainsi que les valeurs moyennes de composition obtenues par EDX.

Il est difficile de s'appuyer sur la variation du volume de maille pour ces composés car le rapport x varie d'un échantillon à l'autre. Les volumes ne sont donc pas directement comparables. À souligner que les phases proches de la stœchiométrie sont plus riches en gallium que les phases déficitaires en cuivre. Le volume de maille plus faible (198,4 Å³) est en fait dû à un paramètre c plus faible que dans les cas précédents (15 Å au lieu de 18 Å), il est vu ci-après que plusieurs structures de composés lamellaires existent selon la variation de composition en In/Ga.

Un essai de trempe à l'eau a également été réalisé à 800°C sur un échantillon visé Cu_{0,70}In_{0,77}Ga_{0,33}S₂, mais cette fois-ci la poudre obtenue est toujours biphasée, étant donné que les deux phases en jeu n'ont pas la même structure, et le diagramme obtenu est superposable à celui de l'échantillon refroidi lentement.

| z | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | Groupe d'espace identifié | V _{maille} (Å ³) |
|---------------|---|--|---------------------------|---------------------------------------|
| x=0,30 | | | | |
| 0 | CuIn _{0,7} Ga _{0,3} S ₂ | Cu _{1,00(1)} In _{0,69(3)} Ga _{0,30(3)} S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 328,3 |
| 0,09 | Cu _{0,90} In _{0,723} Ga _{0,310} S ₂ | Cu _{0,90(3)} In _{0,71(2)} Ga _{0,29(1)} S _{2,00(2)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 326,7 |
| | | Cu _{0,38} In _{0,97} Ga _{0,21} S _{2,00} | <i>P</i> $\bar{3}m1$ | 240,9 |
| 0,21 | Cu _{0,79} In _{0,749} Ga _{0,321} S ₂ | Cu _{0,94(3)} In _{0,72(2)} Ga _{0,27(1)} S _{2,00(2)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 327,8 |
| | | Cu _{0,43} In _{0,97} Ga _{0,19} S ₂ | <i>P</i> $\bar{3}m1$ | 241,2 |
| 0,30 | Cu _{0,70} In _{0,77} Ga _{0,33} S ₂ | Cu _{0,96(4)} In _{0,61(3)} Ga _{0,39(1)} S _{2,00(2)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 323,6 |
| | | Cu _{0,41(2)} In _{0,93(3)} Ga _{0,26(1)} S _{2,00(1)} | <i>P</i> $\bar{3}m1$ | 239,7 |
| 0,60 | Cu _{0,40} In _{0,84} Ga _{0,36} S ₂ | Cu _{0,44(1)} In _{0,95(1)} Ga _{0,32(2)} S _{2,00(1)} | <i>P</i> $\bar{3}m1$ | 240,6 |
| x=0,50 | | | | |
| 0 | CuIn _{0,5} Ga _{0,5} S ₂ | CuIn _{0,48} Ga _{0,52} S ₂ (standard) | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 319,3 |
| 0,09 | Cu _{0,90} In _{0,517} Ga _{0,517} S ₂ | Cu _{0,93(2)} In _{0,59(1)} Ga _{0,40(1)} S _{2,00(2)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 322,8 |
| 0,30 | Cu _{0,70} In _{0,55} Ga _{0,55} S ₂ | Cu _{0,85(2)} In _{0,37(1)} Ga _{0,67(1)} S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 315,8 |
| | | Cu _{0,39(2)} In _{0,76(1)} Ga _{0,45(1)} S _{2,00(1)} | <i>P</i> $\bar{3}m1$ | 239,0 |
| 0,60 | Cu _{0,40} In _{0,60} Ga _{0,60} S ₂ | Cu _{0,39(1)} In _{0,32(1)} Ga _{0,99(4)} S _{2,00(3)} | <i>P</i> $\bar{3}m1$ | 198,4 |
| | | + Ga, Cu pur | / | / |

Tableau 9 : Récapitulatif des échantillons mixtes indium/gallium avec les compositions des phases déterminées par EDX et les volumes déterminés par affinement

Parallèlement aux travaux sur les absorbeurs CIGS, une étude structurale des composés mixtes In/Ga très déficitaires en cuivre de structure trigonale a été menée par Maria-Teresa Caldes et Catherine Guillot-Deudon à l'IMN.¹⁰ Pour pouvoir analyser ces nouvelles structures, de nouvelles synthèses ont été réalisées pour des déficits en cuivre z=0,60 mais il a été compliqué d'obtenir des échantillons monophasés. L'échantillon préparé pour une composition visée Cu_{0,40}(In_{0,50}Ga_{0,50})_{1,2}S₂ s'est avéré multiphasé avec différentes phases lamellaires de différentes compositions et structures mais de même paramètre a ≈ 3,8 Å et définies par le paramètre de maille c qui diffère (proches de 15,7 ; 18,7 et 21,7 Å). Le diagramme avec l'annotation des pics indicateurs des phases est donné en Figure 20.

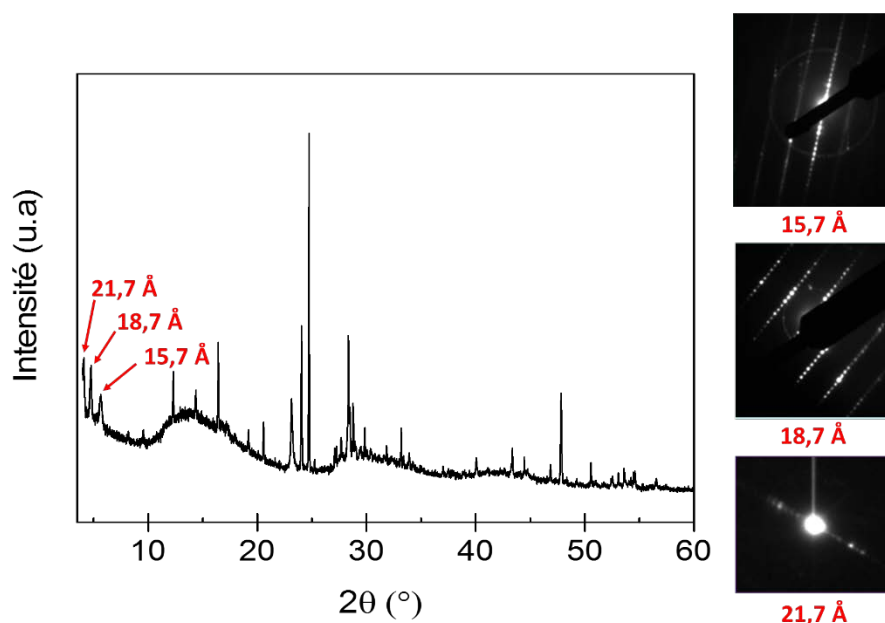


Figure 20 : Diagramme de diffraction sur poudre de l'échantillon visé $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{S}_2$ présentant trois phases trigonales avec des paramètres c différents et clichés de diffraction électronique correspondant

Pour exemple, la structure d'un cristal de composition $\text{Cu}_{1,2}\text{In}_{2,85}\text{Ga}_{0,75}\text{S}_6$ (ou $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,95}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2$) de paramètre $c = 18,7 \text{ \AA}$ est donnée en Figure 21 et est comparable à la structure décrite pour une autre famille de composé à base de zinc et d'indium de composition $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ ¹¹.

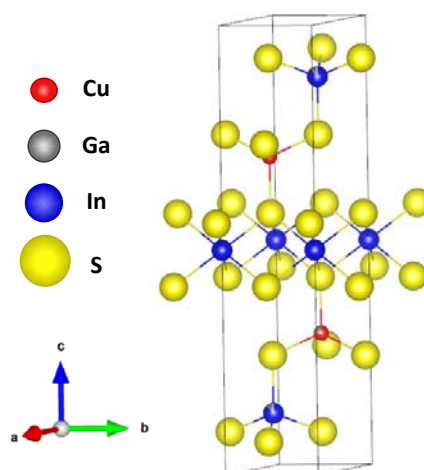


Figure 21 : Représentation de la structure du monocristal de composition $\text{Cu}_{1,2}\text{In}_{2,85}\text{Ga}_{0,75}\text{S}_6$ de paramètre $c = 18,7 \text{ \AA}$
L'indium est en site octaédrique et le cuivre et gallium partagent le même site en position tétraédrique

Les résultats de l'affinement structural sur ce monocristal sont donnés dans le Tableau 10.

| Site | s.o.f. | x | y | z | U _{eq.} |
|--------|--------|--------|--------|------------|------------------|
| In1_1b | 1 | 0 | 0 | 0,5 | 0,0166(5) |
| Cu1_2d | 0,72 | 0,3333 | 0,6667 | 0,29990(1) | 0,0118(5) |
| Ga1_2d | 0,28 | 0,3333 | 0,6667 | 0,29990(1) | 0,0118(5) |
| In2_2d | 0,8836 | 0,3333 | 0,6667 | 0,87059(9) | 0,0233(5) |
| Ga2_2d | 0,1 | 0,3333 | 0,6667 | 0,87059(9) | 0,0233(5) |
| S1 | 1 | 0,3333 | 0,6667 | 0,4260(2) | 0,0103(7) |
| S2 | 1 | 0,3333 | 0,6667 | 0,7420(2) | 0,017(1) |
| S3 | 1 | 0,3333 | 0,6667 | 0,0808(3) | 0,021(1) |

Tableau 10 : Données et résultats de l'affinement sur le monocristal de composition affinée $\text{Cu}_{1,44}\text{In}_{2,767}\text{Ga}_{0,76}\text{S}_6$ dans le groupe d'espace $P\bar{3}m1$
. $GOF = 4,14$, $R_{obs} = 6,70\%$, $FD = 5,21/-3,73 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

L'étude sur ces phases mixtes In/Ga déficitaires en cuivre de structure trigonale est toujours en cours mais les diagrammes d'existence de phases peuvent tout de même être dessinés :

- Pour la série $x = 0,30$, qui sont des échantillons contenant plus d'indium, la limite déterminée avant biphasage est très petite ($z < 0,09$) car la structure chalcopryrite doit être moins flexible, telle que nous l'avons vu au paragraphe 1.3 pour les composés purs indium.
- Pour la série $x = 0,50$, la limite avant biphasage est un peu plus éloignée ($z > 0,09$) car pour les échantillons contenant plus de gallium, la structure semble plus tolérante à un déficit.

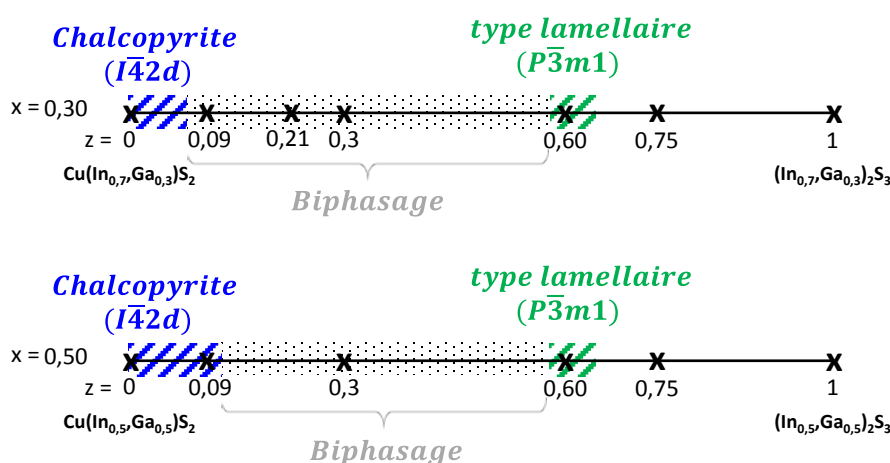


Figure 22 : Schémas récapitulatifs des domaines d'existence de phases des composés mixtes In/Ga

Finalement, les composés mixtes In/Ga ne tolèrent qu'un très léger déficit en cuivre en conservant la structure quadratique. Des phases très déficitaires en cuivre avec des structures trigonales non répertoriées dans la littérature pour ces composés ont été mises en évidence et l'étude les concernant est toujours en cours.

1.6. Diagramme pseudo-ternaire

En se basant sur cette étude, il apparaît qu'introduire un déficit en cuivre dans les composés CIGS quelle que soit la teneur en gallium entraîne souvent une ségrégation entre au moins deux phases, l'une proche de la stœchiométrie et l'une très déficitaire en cuivre. La Figure 23 illustre cela sur des diagrammes pseudo-ternaires (dont les sommets du triangle sont des composés binaires) sur lesquels la répartition de la composition des phases identifiées par EDX est comparée aux compositions visées.

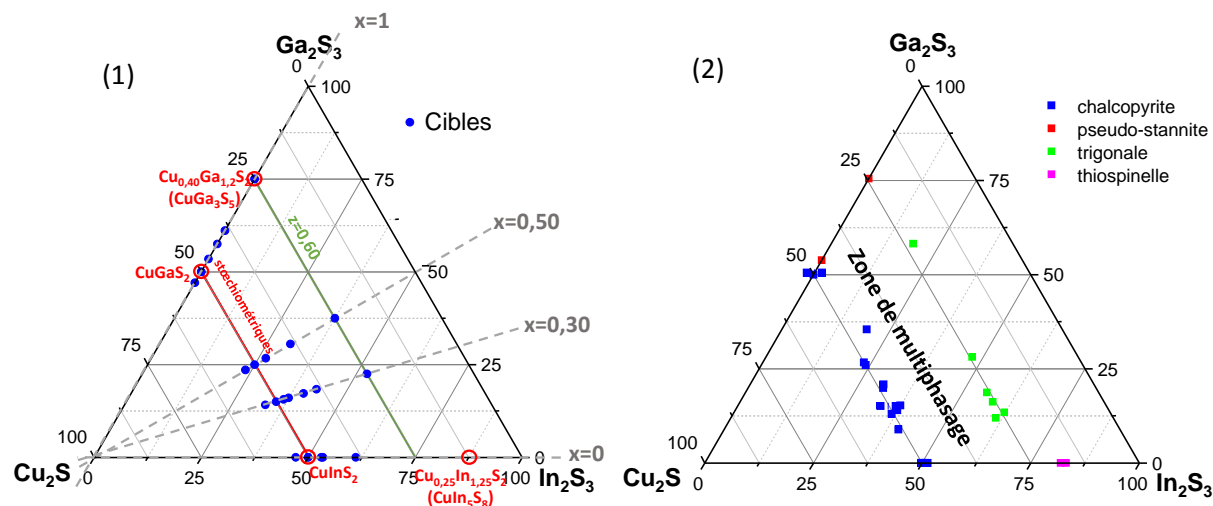


Figure 23 : Diagrammes ternaires des composés CIGS : (1) représentations des compositions visées (2) représentation des compositions obtenues en EDX

Le biphasage est immédiat dans le cas des composés purs indium avec une phase pauvre en cuivre type CuIn_5S_8 (CuIn_3S_5 n'existant pas) de structure thiospinelle. Il a lieu pour de plus grandes valeurs de déficit en cuivre dans le cas des composés purs gallium et les composés mixtes. De nouvelles phases pauvres en cuivre ont été identifiées dans le cas des composés mixtes In/Ga, de structure trigonale type lamellaire. Une structure quadratique est conservée sur tout le domaine des composés purs gallium (chalcopyrite ou stannite).

La grande différence de comportement entre les composés purs gallium et purs indium peut s'expliquer par le fait que les atomes Cu et Ga sont en environnement tétraédrique tandis que In peut se placer en environnement soit tétraédrique soit octaédrique. L'atome d'indium étant plus grand, il lui est possible d'engager plus de liaisons que le gallium et le cuivre. Notamment, dans la structure thiospinelle et dans la structure type lamellaire, les sites octaédriques sont exclusivement occupés par l'indium.

2. Comparaison avec les composés à base de sélénium

Les résultats obtenus à la fin de notre étude sont maintenant comparés à ceux obtenus par Marc Souilah pour des composés séléniés CIGSe.¹² Les diagrammes de phases sont différents (Figure 24) : un déficit en cuivre dans les composés séléniés entraîne un passage de la structure chalcopryrite vers la structure pseudo-stannite mais avec la conservation d'une symétrie quadratique. Les composés séléniés semblent donc plus « tolérants » à un déficit en cuivre. Ainsi dans le cas des purs indium, il existe la forme « 1-3-5 » CuIn_3Se_5 de structure stannite, contrairement à CuIn_3S_5 qui n'existe pas. Cette phase séléniée CuIn_3Se_5 est bénéfique pour le fonctionnement des cellules solaires lorsqu'elle se trouve à la surface de l'absorbeur¹³ contrairement à la phase soufrée CuIn_5S_8 de structure thiospinelle qui est néfaste et expliquerait en partie les moins bons rendements des cellules avec du soufre.

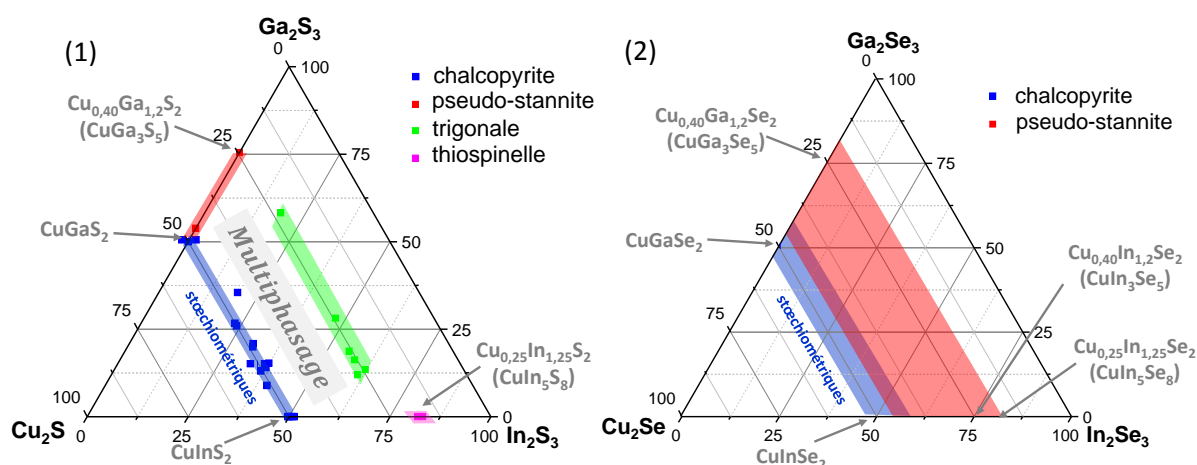


Figure 24 : Diagrammes ternaires des composés CIGS à base de soufre (gauche) et de sélénium (droite)

La nature même de l'anion dans CIGS joue donc un rôle déterminant sur la stabilité de la structure chalcopryrite. Le sélénium est un atome plus gros que le soufre (avec un rayon ionique de 198 pm contre 184 pm). Les distances entre les atomes déterminées au cours de cette thèse et celle de Marc Souilah sont reportées dans le Tableau 11.

| x [Ga] | d(Cu- S/Se) (Å) | d(III-S/Se) (Å) |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| CuInS_2 | 2,3313(11) | 2,4660(12) |
| CuGaS_2 | 2,3218(11) | 2,2871(10) |
| CuInSe_2 | 2,4352(3) | 2,5859(3) |
| CuGaSe_2 | 2,4228(2) | 2,4131(2) |

Tableau 11 : Distances entre les atomes dans les composés soufrés et séléniés

Il est intéressant de voir que les distances Cu-S ou Cu-Se restent constantes et que c'est la distance d(III - S/Se) qui devient plus petite lorsque le gallium remplace l'indium. La distance plus courte avec le soufre que le sélénium due à la taille des anions peut expliquer une moins grande « souplesse » de la structure dans ce cas-là.

3. Conclusion sur l'étude cristallographique de CIGS

Le but de l'étude cristallographique était d'avoir des informations sur les composés soufrés qui ne sont pas accessibles sur les matériaux en couches minces afin de comprendre la différence de rendement qui existe entre les cellules solaires en couches minces à base de séléniures et à base de sulfures. Les résultats ont démontré que les composés soufrés sont très peu tolérants à un déficit en cuivre et qu'il se forme un biphasage entre une phase proche de la stœchiométrie et une phase pauvre en cuivre stables thermodynamiquement dont la structure varie selon le taux de gallium :

- Pseudo-stannite pour les composés purs gallium
- Trigonale type lamellaire pour les composés mixtes indium/gallium
- Thiospinelle pour les composés purs indium

Les phases pauvres en cuivre dans le cas des séléniures ont quant à elles toutes été décrites dans la structure pseudo-stannite, de symétrie quadratique, proche de la structure chalcopryrite, ce qui paraît plus favorable à l'élaboration de couches minces homogènes de qualité et pourrait expliquer en partie la différence de rendement existante entre CIGSe et CIGS.

Cependant, cette étude sur les composés CIGS a été réalisée sur des échantillons synthétisés par voie céramique à haute température pendant des temps très longs, donc dans des conditions qui s'approchent de l'équilibre thermodynamique. Les conditions de synthèses de couches minces sont différentes et beaucoup plus rapides, il se pourrait que d'autres phases métastables se forment. Néanmoins, cette étude met en lumière les phases à favoriser et à éviter lors d'un dépôt et donnent des informations sur leurs structures.

4. Références bibliographiques du Chapitre 3

- (1) Oishi, K.; Yoneda, K.; Yoshida, O.; Yamazaki, M.; Jimbo, K.; Katagiri, H.; Araki, H.; Kobayashi, S.; Tsuboi, N. Characterization of Cu(In,Ga)S₂ Crystals Grown from the Melt. *Thin Solid Films* **2007**, 515 (15), 6265–6268. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.145>.
- (2) Jaffe, J. E.; Zunger, A. Theory of the Band-Gap Anomaly in AB C₂ Chalcopyrite Semiconductors. *Phys. Rev. B* **1984**, 29 (4), 1882–1906. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.1882>.
- (3) Binsma, J. J. M.; Giling, L. J.; Bloem, J. Phase Relations in the System Cu₂S–In₂S₃. *J. Cryst. Growth* **1980**, 50 (2), 429–436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1).
- (4) Fiechter, S.; Tomm, Y.; Kanis, M.; Scheer, R.; Kautek, W. On the Homogeneity Region, Growth Modes and Optoelectronic Properties of Chalcopyrite-Type CuInS₂. *Phys. Status Solidi B* **2008**, 245 (9), 1761–1771. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879547>.
- (5) Gastaldi, L.; Scaramuzza, L. Single-Crystal Structure Analysis of the Spinel Copper Pentaindium Octasulphide. *Acta Crystallogr. B* **1980**, 36 (11), 2751–2753. <https://doi.org/10.1107/S0567740880009880>.
- (6) Paorici, C.; Zanotti, L.; Gastaldi, L. Preparation and Structure of the CuIn₅S₈ Single-Crystalline Phase. *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14 (4), 469–472. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90187-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90187-9).
- (7) Kokta, M.; Carruthers, J. R.; Grasso, M.; Kasper, H. M.; Tell, B. Ternary Phase Relations in the Vicinity of Chalcopyrite Copper Gallium Sulfide. *J. Electron. Mater.* **1976**, 5 (1), 69–89. <https://doi.org/10.1007/BF02652887>.
- (8) Maeda, T.; Yu, Y.; Chen, Q.; Ueda, K.; Wada, T. Crystallographic and Optical Properties and Band Diagrams of CuGaS₂ and CuGa₅S₈ Phases in Cu-Poor Cu₂S–Ga₂S₃ Pseudo-Binary System. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, 56 (4S), 04CS12. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.04CS12>.
- (9) Ueda, K.; Maeda, T.; Wada, T. Crystallographic and Optical Properties of CuGa₃S₅, CuGa₃Se₅ and CuIn₃(S,Se)₅ and CuGa₃(S,Se)₅ Systems. *Thin Solid Films* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.036>.
- (10) M.T. Caldes, C. Guillot-Deudon, A. Thomere, M. Penicaud, Eric Gautron, P. Boullay, M. Bujoli-Doeuff, Nicolas Barreau, S. Jobic, A. Lafond. New Layered Quaternary Compounds in the Cu₂S–In₂S₃–Ga₂S₃ System. *Soumis pour révision à Inorganic Chemistry*. 2020.
- (11) Haeuselner, H.; Srivastava, S. K. Phase Equilibria and Layered Phases in the Systems A₂X₃–M₂X₃–M'X (A = Ga, In; M = Trivalent Metal; M' = Divalent Metal; X = S, Se). *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **2000**, 215 (4). <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>.
- (12) Souilah, M. Etude Cristalochimique de Semi-Conducteurs CIGSe Pour Cellules Photovoltaïques En Couches Minces, Nantes, 2009.
- (13) Schmid, D.; Ruckh, M.; Grunwald, F.; Schock, H. W. Chalcopyrite/Defect Chalcopyrite Heterojunctions on the Basis of CuInSe₂. *J. Appl. Phys.* **1993**, 73 (6), 2902–2909. <https://doi.org/10.1063/1.353020>.

Chapitre 4 : Étude cristallographique de substitutions cationiques sur les composés $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$

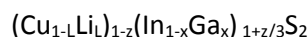
L'étude présentée au Chapitre 3 a montré qu'un déficit en cuivre dans les composés CIGS entraîne rapidement la formation d'une seconde phase très pauvre en cuivre, qui n'est plus de structure chalcopryrite. Or dans le cas des cellules au sélénium, une couche déficiente en cuivre de structure stannite à la surface de l'absorbeur pourrait être bénéfique pour l'alignement des bandes d'énergie à l'interface avec la couche tampon. Pour essayer de stabiliser une structure quadratique déficiente en cuivre, de préférence chalcopryrite pour les composés soufrés, des substitutions du cuivre par d'autres éléments sont envisagées.

En couches minces, les substitutions cationiques ont été envisagées initialement pour augmenter le gap de CIGSe qui est inférieur à celui de CIGS. Il a été montré par exemple que l'argent permet une augmentation du gap^{1,2} et a l'avantage d'augmenter la cristallinité de la couche.³ Des substitutions avec d'autres éléments comme Al qui remplace l'indium et Zn qui peut se substituer à la fois au cuivre et aux trivalents In/Ga sont d'autres voies étudiées pour augmenter le gap de CIGSe.^{4,5}

Pour des substitutions cationiques sur des composés CIGS, notre choix s'est porté sur le lithium dont la substitution fonctionne déjà pour d'autres matériaux comme $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ⁶ et sur l'argent dont quelques études montrent la possibilité d'introduction dans la structure de CuInS_2 et CuGaS_2 .⁷ Les résultats de ces substitutions sur des composés massifs sont présentés dans ce chapitre pour des compositions purs indium ainsi que pour des composés mixtes In/Ga avec un taux de gallium $x = 0,30$, correspondants à la zone de composition du gap désiré pour une application aux cellules tandem.

1. Composés au lithium

Cette première partie présente les résultats obtenus pour des synthèses de poudres CIGS contenant du lithium. Les compositions sont dénotées avec la nomenclature suivante :



$$L = \frac{\%_{\text{Li}}}{\%_{\text{Li}} + \%_{\text{Cu}}} : \text{teneur en lithium}$$

$$x : \text{teneur en gallium aussi appelé GGI pour les couches minces tel que } GGI = \frac{\%_{\text{Ga}}}{\%_{\text{Ga}} + \%_{\text{In}}}$$

z : déficit en ions monovalents

Deux séries ont ainsi été préparées :

- Une série avec des composés purs indium dérivés de CuInS_2
- Une série avec des composés mixtes indium/gallium dérivés de $\text{Cu(In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$

Pour chaque série, une synthèse avec des masses de réactifs calculées pour un déficit en ions monovalents a été réalisée afin de comparer les résultats avec les phases déficitaires en cuivre décrites en Chapitre 3.

Il paraît raisonnable de penser que le lithium puisse prendre la place du cuivre dans la structure chalcopryrite. D'une part, la possibilité de remplacer un cation du cuivre Cu^{I} par un cation du lithium Li^{I} a déjà été démontrée pour le matériau CZTS : la structure kesterite observée pour ces matériaux est conservée jusqu'à une substitution d'un rapport $L = 0,4$.⁶

D'autre part, les composés purs lithium LiInS_2 et LiGaS_2 cristallisent dans la structure $\beta\text{-NaFeO}_2$ de groupe d'espace $Pna21$, dérivée de la wurtzite ZnS orthorhombique, elle-même dérivée de la structure hexagonale du diamant comme schématisé en Figure 1.

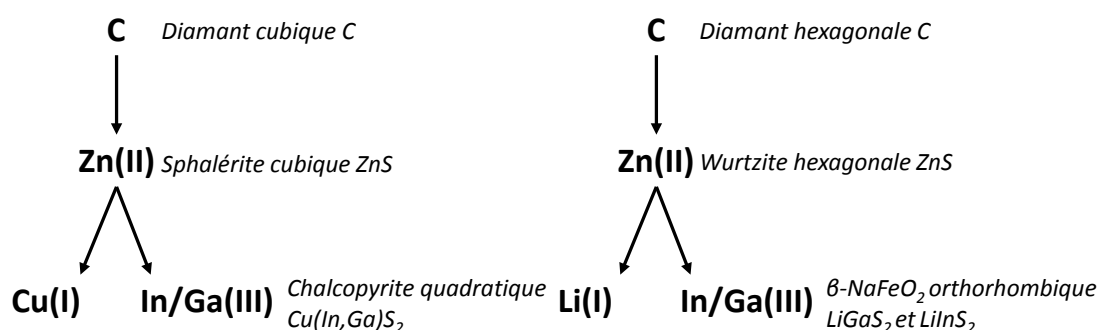


Figure 1 : Filiations structurales des composés dérivés du diamant

Tous les cations sont en environnement tétraédrique, comme c'est le cas pour la structure des matériaux chalcopryrite CuInS_2 et CuGaS_2 , et le remplacement d'un atome de cuivre par un atome de lithium dans la structure chalcopryrite pourrait donc être possible jusqu'à une certaine limite avant le changement structural vers une forme orthorhombique. La distance moyenne $d(\text{Li-S}) = 2,44 \text{ \AA}$ ⁸ dans LiInS_2 est plus grande que celle de $d(\text{Cu-S}) = 2,33 \text{ \AA}$ dans CuInS_2 en environnement tétraédrique et entraîne en conséquence une augmentation des paramètres de maille référée dans le Tableau 5. Il est donc possible de suivre une éventuelle substitution du cuivre par le lithium en suivant directement l'évolution du volume de maille.

| | CuInS_2 | LiInS_2 | CuGaS_2 | LiGaS_2 |
|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $V_{\text{maille}} (\text{\AA}^3)$ | 339,1 | 358,9 | 301,4 | 318,3 |

Tableau 1 : Paramètres de maille des structures de référence des sulfures étudiés à base de cuivre ou de lithium

1.1. Spécificités expérimentales liées à l'ajout du lithium

1.1.1. Méthode de synthèse

La synthèse des poudres est réalisée selon le protocole par voie céramique à haute température présenté au Chapitre 2 et également utilisé dans le Chapitre 3. Les précurseurs utilisés sont les corps purs simples : Cu, In, Ga et S et, pour éviter les difficultés de la manipulation du lithium métallique, le sulfure de lithium Li_2S . Tous les réactifs sont manipulés en boîte à gants et sont introduits dans des tubes en silice qui sont scellés sous vide. Il est à noter que le lithium dans ces conditions semble attaquer la silice du tube car celui-ci est retrouvé blanchi à la fin de la synthèse.

Dans le cas des échantillons au lithium, aucun monocristal n'a pu servir à des analyses de DRX. Après transport à l'iode, ceux analysés ne contenaient pas de lithium. L'iode réagit peut-être avec le lithium et la recristallisation entraîne alors la formation de cristaux de CIGS sans lithium.

1.1.2. Méthodologie pour l'analyse EDX

Le lithium n'est pas dosable directement par EDX du fait de son faible numéro atomique ($Z < 6$). Sa teneur est donc déterminée par calcul en se basant sur la quantité d'ions monovalents qu'il manque pour atteindre l'équilibre de charges en se basant sur les ions Cu^+ , In^{3+} , Ga^{3+} et S^{2-} , telle que la relation s'écrit :

$$\frac{DO(\text{Cu}) \times n(\text{Cu}) + \textcolor{blue}{DO(\text{Li}) \times n(\text{Li})} + DO(\text{In}) \times n(\text{In}) + DO(\text{Ga}) \times n(\text{Ga}) + DO(\text{S}) \times n(\text{S})}{\sum n} = 0 \quad [1]$$

DO : degré d'oxydation

n : la quantité de matière déterminé par EDX

Cette valeur est donc très dépendante des teneurs corrigées pour les autres éléments et est donc déterminée avec une assez faible précision. Cependant, les valeurs obtenues par cette méthode peuvent être corrélées avec les données obtenues par DRX sur poudre, notamment avec le changement du volume de maille.

Par exemple, pour une composition visée de $(\text{Cu}_{0,95}\text{Li}_{0,05})(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$, les valeurs données par l'analyse EDX sans ou avec correction à partir de l'échantillon standard (comme expliqué au Chapitre 2) sont données dans le Tableau 2.

| Composition | EDX sans correction | EDX avec correction |
|------------------------------------|--|--|
| | $\text{Cu}_{0,94(1)}\text{In}_{0,75(1)}\text{Ga}_{0,28(1)}\text{S}_{2,00}$ | $\text{Cu}_{0,94(1)}\text{In}_{0,70(1)}\text{Ga}_{0,30(1)}\text{S}_{2,00}$ |
| Écart à l'équilibre des charges | 0,010 | - 0,011 |
| Estimation de la teneur en lithium | - 0,04 | 0,04 |

Tableau 2 : Compositions EDX pour un même échantillon ciblé $(\text{Cu}_{0,95}\text{Li}_{0,05})(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ sans et avec correction à partir de l'échantillon standard $\text{Cu}(\text{In}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})\text{S}_2$ et calcul de l'équilibre des charges afin de déterminer la teneur en lithium

L'intérêt de la correction apportée est manifeste dans le cas de la substitution par le lithium, car sans correction, la teneur en lithium calculée est négative ($L = -0,04$) et il n'y aurait donc pas de lithium dans cet échantillon. Avec correction, cette valeur est estimée à $L = 0,04$ ce qui reste cohérent par rapport à la valeur visée de $L = 0,05$. Comme on le verra par la suite, cela coïncide également avec une augmentation du volume de maille significative d'une insertion du lithium.

1.2. Composés dérivés au lithium de CuInS_2

Nous avons débuté cette étude par la substitution du cuivre par le lithium dans le composé CuInS_2 afin de réduire la complexité du système chimique. La limite de conservation de la structure chalcopryrite n'est pas la même selon les études trouvées : Maeda et al. situent la limite à $L = 0,10$ ⁹ et Burnett la situe à $L = 0,30$ ¹⁰. Pour la déterminer de façon plus sûre, plusieurs compositions ont été envisagées avec un taux de lithium compris entre $0 < L < 0,50$. Un échantillon de composition visée pour une teneur en lithium $L = 0,20$ et un déficit en ions monovalents $z = 0,21$ a également été synthétisé et est appelé $L = 0,20^*$.

De façon systématique, les diagrammes de rayons X sur poudres présentés en Figure 2 ont montré la présence d'au moins deux phases, l'une chalcopryrite de groupe d'espace $I\bar{4}2d$ et l'autre thiospinelle de groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Ce comportement est similaire à celui décrit au Chapitre 3 pour les composés purs indium sans lithium dans lesquels un déficit en cuivre a été introduit : un biphasage entre les phases chalcopryrite et thiospinelle est également induit.

Aucune des synthèses avec du lithium n'a donc conduit à un produit monophasé. Malgré plusieurs recuits pour tenter une homogénéisation, l'échantillon $L = 0,50$ apparaît comme un mélange complexe de phases avec l'apparition d'une phase orthorhombique type LiInS_2 de groupe d'espace $Pna2_1$.

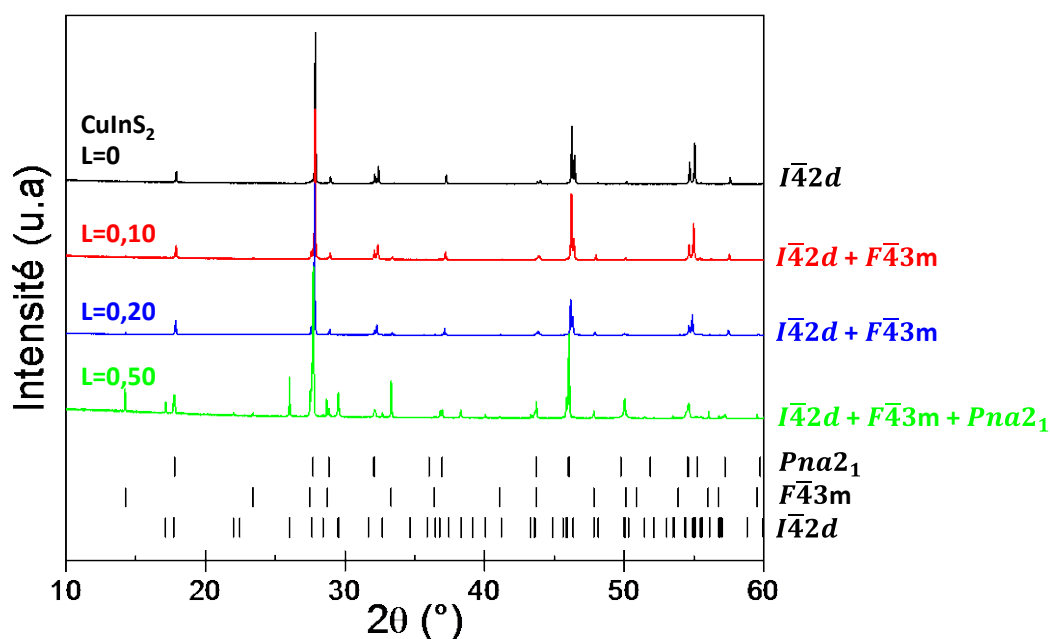


Figure 2 : Diagrammes de diffraction des poudres pur indium avec du lithium comparées à CuInS_2
Les échantillons contenant du lithium sont systématiquement multiphasés

Le décalage du pic 112 de la phase chalcopryrite vers des plus petits 2θ pour L croissant (Figure 3) est une indication de l'augmentation des paramètres de maille avec l'augmentation du taux de lithium visé et donc de l'insertion du lithium dans la structure. L'épaule visible pour le pic de $L = 0,50$ correspond à la contribution d'un pic de la phase orthorhombique.

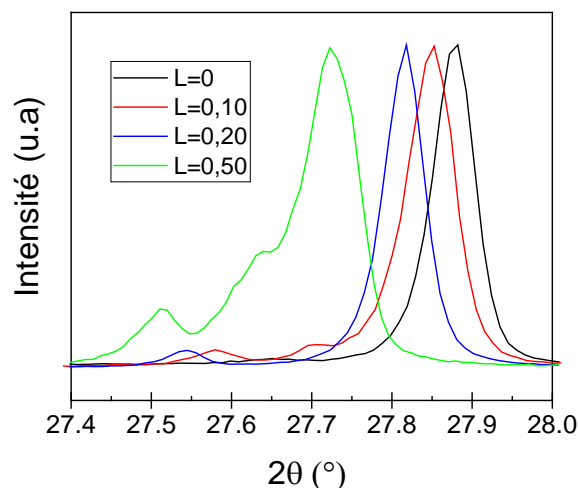


Figure 3 : Décalage du pic 112 de la phase chalcopryrite des composés lithiés dérivés de CuInS_2 en fonction de L

Pour confirmer la présence de lithium dans nos échantillons, des analyses EDX ont été réalisées sur nos échantillons comme décrit au paragraphe 1.1.2. Les résultats des analyses EDX et des diagrammes DRX pour les différents échantillons sont reportés dans le Tableau 3. Le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ a été choisi pour la phase stœchiométrique car aucune étude sur monocristal n'a pu être réalisée et éventuellement contredire cette structure (aucun cristal de taille adéquate contenant du lithium n'a été trouvé). Le modèle est néanmoins cohérent et indique qu'une petite partie du cuivre peut être substituée par du lithium dans les deux phases sur les sites occupés initialement uniquement par le cuivre.

| L | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | Groupe d'espace identifié | V_{maille} (\AA^3) |
|--------------|--|--|---------------------------|--|
| 0 | Référence CuInS_2 | $\text{Cu}_{0,99(1)}\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,00(4)}$ | $I\bar{4}2d$ | 339,8 |
| 0 | Référence $\text{Cu}_{0,25}\text{In}_{1,25}\text{S}_2$ | $\text{Cu}_{0,25(0)}\text{In}_{1,23(0)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $F\bar{4}3m$ | 1221,0 |
| 0,10 | $(\text{Cu}_{0,9}\text{Li}_{0,1})\text{InS}_2$ | $(\text{Cu}_{0,94(2)}\text{Li}_{0,10})\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 340,8 |
| | | $(\text{Cu}_{0,20(1)}\text{Li}_{0,15})\text{In}_{1,22(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $F\bar{4}3m$ | 1231,0 |
| 0,20 | $(\text{Cu}_{0,8}\text{Li}_{0,2})\text{InS}_2$ | $(\text{Cu}_{0,86(1)}\text{Li}_{0,20})\text{In}_{0,98(0)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 342,0 |
| | | $(\text{Cu}_{0,15(2)}\text{Li}_{0,22})\text{In}_{1,21(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $F\bar{4}3m$ | 1236,2 |
| 0,20* | $\text{Cu}_{0,632}\text{Li}_{0,158}\text{In}_{1,07}\text{S}_2$ ($z = 0,21$) | $(\text{Cu}_{0,95(1)}\text{Li}_{0,09})\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 340,3 |
| | | $(\text{Cu}_{0,21(1)}\text{Li}_{0,14})\text{In}_{1,22(0)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $F\bar{4}3m$ | 1226,7 |
| 0,50 | $(\text{Cu}_{0,5}\text{Li}_{0,5})\text{InS}_2$ | $(\text{Cu}_{0,61(2)}\text{Li}_{0,41})\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 345,3 |
| | | $(\text{Cu}_{0,50(1)}\text{Li}_{0,53})\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,00(0)}$ | $Pna21$ | 349,1 |
| | | $(\text{Cu}_{0,08(1)}\text{Li}_{0,26})\text{In}_{1,22(0)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $F\bar{4}3m$ | 1241,8 |

Tableau 3 : Récapitulatif des échantillons purs indium dérivés de CuInS_2 avec du lithium avec les compositions des phases déterminées par EDX et les volumes déterminés par affinement
(* : déficitaire en ions monovalents)

Le volume de maille augmente effectivement avec l'ajout de lithium. Cette augmentation est surtout due à l'augmentation du paramètre a , le paramètre c étant presque constant (Figure 4). Une augmentation de volume est également mise en évidence pour la phase thiospinelle, ce qui signifie que le lithium peut également remplacer le cuivre dans cette structure. Comme cela a été expliqué précédemment, la teneur en lithium déterminée par EDX n'est qu'indicative. Les phases cubiques ($F\bar{4}3m$) semblent néanmoins plus riches en lithium que les phases quadratiques.

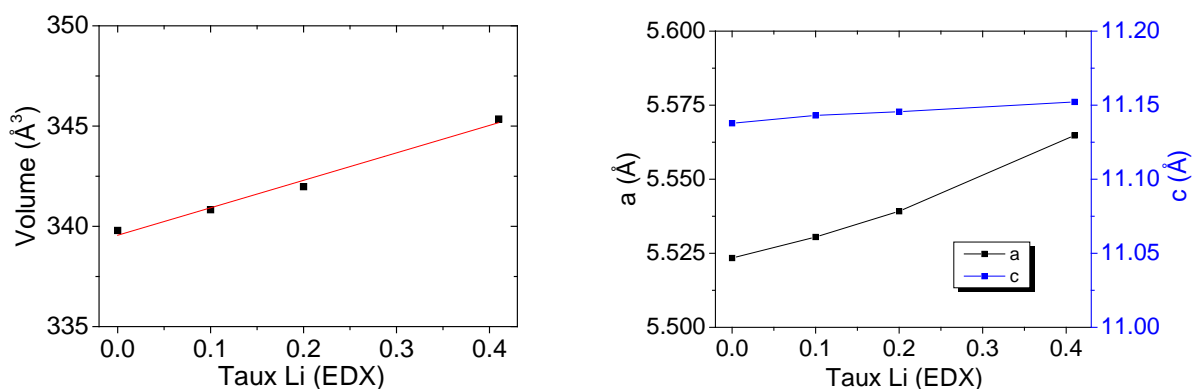


Figure 4 : Évolution du volume (à gauche) et des paramètres de maille (à droite) déterminés par la méthode de Rietveld pour la phase chalcopryrite des échantillons purs indium lithiés en fonction du taux de lithium déterminé par EDX

L'apparition d'un multiphasage pour des petites valeurs de L est contradictoire avec la littérature. La méthode de synthèse que nous avons utilisée est sûrement en cause car les tubes de silice sortent blanchis du four, et seulement dans le cas d'ajout du lithium, malgré une couche de carbone protectrice.

Le lithium est connu pour réduire un grand nombre d'oxydes et la silice du tube est attaquée. Du lithium étant consommé par cette réaction parasite, il est manquant pour la synthèse de la phase chalcopryrite visée.

Dans le cas du composé déficitaire en ions monovalents ($L = 0,20^*$) le pourcentage de phase thiospinelle devient plus élevé (32 % contre 5 %) que dans le cas de $L = 0,10$. Les deux mêmes phases sont en équilibre, laissant supposer qu'il y avait déjà un déficit en réactifs dans le cas de $L = 0,10$ même s'il n'était pas désiré.

En comparant les résultats de cette étude avec ceux dans la littérature utilisant des procédés de synthèse différents du nôtre, l'hypothèse de la consommation du lithium par les tubes en silice est consolidée. Deux études^{9,10} sur les composés stœchiométriques purs indium laissent supposer qu'un monophasage existe pour des composés mixtes Cu/Li. Maeda et al.⁹ ont utilisé la mécanosynthèse à partir de Cu, In, S et Li_2S dans une jarre en zircone suivi d'un recuit à 550°C sous H_2S dans un tube en silice. Ils ont montré qu'une phase unique chalcopryrite existe pour $0 \leq L \leq 0,10$ et qu'ensuite un biphasage avec une phase cubique se crée. Néanmoins, même s'ils ne le précisent pas, il est possible qu'une partie du lithium soit perdue au cours de la deuxième étape de recuit. Dans une autre étude, Johanna D. Burnett¹⁰ réalise des synthèses à partir des mêmes réactifs dans des tubes en graphite eux-mêmes placés dans des tubes en silice scellés sous vide puis chauffés 600 heures à 1150°C. On peut supposer que dans ce cas il n'y a pas de perte de lithium et qu'alors une phase unique ayant la structure chalcopryrite existe pour $0 \leq L \leq 0,30$. Une deuxième phase apparaît après cette limite, identifiée comme étant In_2S_3 .

Dans le cas des sélénures, cette limite est beaucoup plus éloignée : la phase chalcopryrite existerait pour $0 \leq L \leq 0,55$.¹¹ Encore une fois, on voit que la chalcopryrite avec du sélénium semble plus tolérante à des changements structuraux que celle avec du soufre.

Bien que les poudres obtenues au cours de cette étude soient des mélanges de phases, des phases mixtes Cu/Li de structure chalcopryrite se sont formées, jusqu'à un $L = 0,41$ élevé (pour un échantillon visé $L = 0,50$). Le but d'éviter la formation d'un multiphasage n'est cependant pas accompli.

De façon générale l'insertion de lithium dans CuInS_2 semble stabiliser la structure chalcopryrite avec un déficit de cuivre. Le remplacement des tubes actuellement utilisés au laboratoire par des tubes en zircon ou en graphite est une solution pour obtenir des composés au lithium monophasés.

1.3. Composés au lithium dérivés de $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$

D'une manière analogue aux purs indium, la substitution du cuivre par le lithium a été étudiée dans les composés mixtes In/Ga pour une teneur en gallium $x = 0,30$. Si des études existent pour les composés purs indium et purs gallium dans la littérature, il n'y a pas de résultats pour des composés mixtes comme ici.

Cette fois, il est plus difficile de mettre en évidence la substitution du cuivre par du lithium à partir des diagrammes de diffraction de rayons X sur poudres donnés en Figure 5, les effets du taux de lithium et de celui de gallium sur la variation des paramètres de maille étant opposés. En effet le volume augmente lorsque le taux de lithium augmente alors qu'il diminue lorsque le taux de gallium augmente, ce qui explique une variation non monotone du volume de maille avec le taux de lithium. Le taux de gallium déterminé par EDX n'étant pas le même pour tous les échantillons, aucune comparaison directe ne peut être faite.

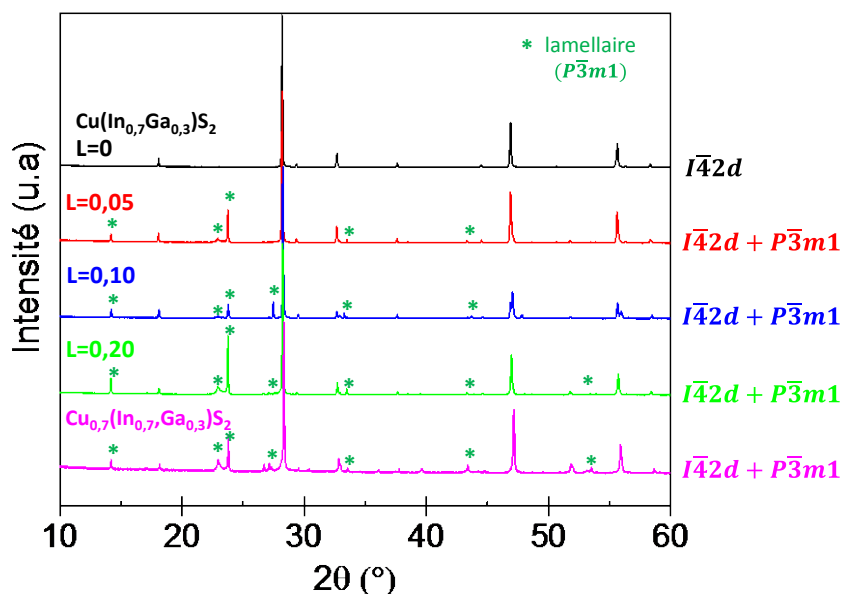


Figure 5 : Diagrammes de diffraction des poudres mixtes In/Ga avec du lithium comparés à $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ et à $\text{Cu}_{0,7}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})_{1,1}\text{S}_2$ avec un déficit en cuivre $z = 0,30$

En comparant les échantillons avec du lithium à $(\text{Cu,Li})(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ et $\text{Cu}_{0,7}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ (déficientaire en cuivre) sans lithium, deux phases sont reconnaissables : une phase stœchiométrique chalcopryrite et

une phase lacunaire trigonale type $(\text{Cu,Li})(\text{In,Ga})_3\text{S}_5$ par analogie aux phases trigonales signalées au Chapitre 3. Comme pour les composés purs indium avec du lithium, aucun échantillon mixte In/Ga synthétisé n'est monophasé.

À l'exception d'une synthèse notée $L = 0,20^{**}$ réalisée avec un excès de cuivre. L'affinement par la méthode de Rietveld pour cet échantillon est donné dans la Figure 6.

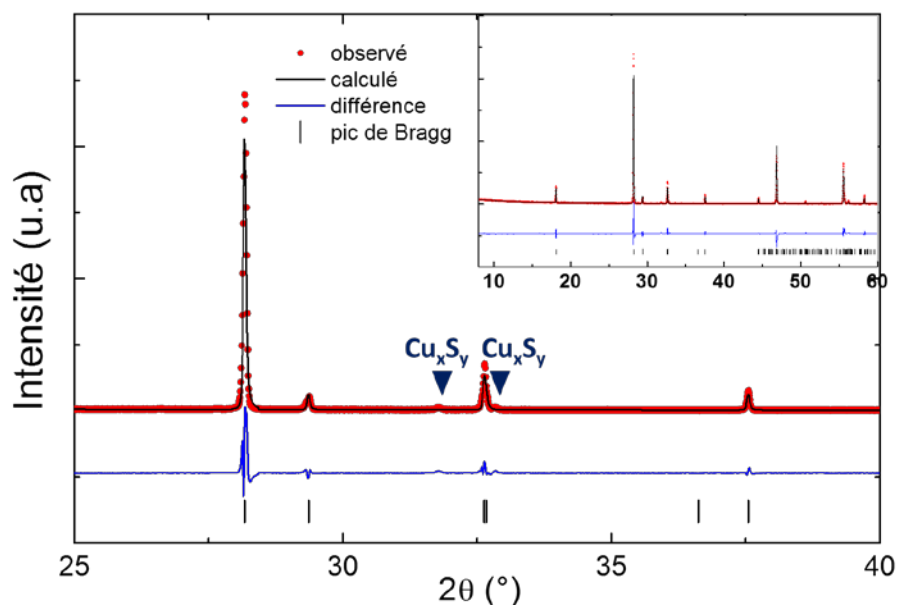


Figure 6 : Affinement par la méthode de Rietveld pour le diagramme de l'échantillon $L = 0,20^{**}$
Des pics sont indexés à la structure d'une autre phase minoritaire Cu_xS_y

Une phase chalcopyrite avec un taux de lithium légèrement inférieur à celui visé et la présence de sulfures de cuivre sont détectables mais il n'y a pas de phase déficitaire en ions monovalents dans ce cas-là. L'excès de cuivre a permis d'éviter le biphasage et le lithium perdu est celui impliqué dans la réaction avec la silice.

Les résultats des analyses EDX et DRX pour chaque phase détectée sont donnés dans le Tableau 4. Contrairement aux composés mixtes $x = 0,30$ sans lithium pour lesquels nous avons définis une limite avant biphasage à $z = 0,06$ au Chapitre 3, le biphasage se crée ici dès $L = 0,05$, mais est dû aux conditions de synthèse. Un monophasage est possible s'il y a assez de réactifs monovalents pour la synthèse (cas de $L = 0,20^{**}$). Un essai de synthèse d'un composé déficitaire en ions monovalents $L = 0,20^*$ donne, comme dans le cas des composés purs indium, un résultat similaire à celui visé stœchiométrique $L = 0,10$.

| L | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | Groupe d'espace identifié | V _{maille} (Å ³) |
|--------|--|---|---------------------------|---------------------------------------|
| 0 | Référence Cu(In _{0,7} Ga _{0,3})S ₂ | Cu _{1,00(1)} In _{0,69(3)} Ga _{0,30(3)} S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 328,3 |
| 0 | Référence Cu _{0,40} (In _{0,84} Ga _{0,36})S ₂ | Cu _{0,44(1)} In _{0,95(1)} Ga _{0,32(2)} S _{2,00(1)} | <i>P</i> $\bar{3}m1$. | 240,6 |
| 0,05 | (Cu _{0,95} Li _{0,05})(In _{0,7} Ga _{0,3})S ₂ | (Cu _{0,94(1)} Li _{0,04})(In _{0,70(1)} Ga _{0,30(1)})S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 328,1 |
| | | (Cu _{0,43(1)} Li _{0,02})(In _{0,94(1)} Ga _{0,24(1)})S _{2,00(1)} | <i>P</i> $\bar{3}m1$. | 241,7 |
| | | (Cu _{0,79(1)} Li _{0,25})(In _{0,62(1)} Ga _{0,39(3)})S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 326,4 |
| 0,10 | (Cu _{0,9} Li _{0,1})(In _{0,7} Ga _{0,3})S ₂ | (Cu _{0,35(1)} Li _{0,10})(In _{0,92(0)} Ga _{0,27(1)})S _{2,00} | <i>P</i> $\bar{3}m1$. | 242,0 |
| | | + In ₂ S ₃ | | / |
| 0,20 | (Cu _{0,8} Li _{0,2})(In _{0,7} Ga _{0,3})S ₂ | (Cu _{0,86(2)} Li _{0,15})(In _{0,70(2)} Ga _{0,30(2)})S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 328,5 |
| | | (Cu _{0,40(0)} Li _{0,05})(In _{0,94(1)} Ga _{0,24(1)})S _{2,00} | <i>P</i> $\bar{3}m1$. | 242,1 |
| 0,20* | (Cu _{0,632} Li _{0,158})(In _{0,749} Ga _{0,321})S ₂ (déficiente) | (Cu _{0,80(1)} Li _{0,22})(In _{0,65(1)} Ga _{0,35(1)})S _{2,00(1)} | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 327,8 |
| | | (Cu _{0,41(4)} Li _{0,08})(In _{0,92(4)} Ga _{0,26(1)})S _{2,00(1)} | <i>P</i> $\bar{3}m1$. | 241,2 |
| 0,20** | (Cu _{0,8} Li _{0,2})(In _{0,7} Ga _{0,3})S ₂ + Cu ₂ S | (Cu _{0,90(1)} Li _{0,12})(In _{0,70(1)} Ga _{0,29(2)})S _{2,00(2)} + Cu _x S _y | <i>I</i> $\bar{4}2d$ | 329,5 / |

Tableau 4 : Récapitulatif des échantillons mixtes dérivés de Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})S₂ avec du lithium avec les compositions des phases déterminées par EDX et les volumes déterminés par affinement
(* : déficiente en ions monovalents / ** : avec un excès de Cu₂S)

Dans la littérature, la substitution au lithium sur des composés mixtes In/Ga n'est pas rapportée. Ici, nous avons donc montré qu'elle est possible pour x = 0,30 en conservant la structure chalcopryrite pour une teneur en lithium L = 0,12 déterminée par EDX.

1.4. Conclusion sur la substitution par Li

Les résultats montrent qu'une partie du cuivre peut être remplacée par du lithium dans la structure chalcopryrite, aussi bien dans les composés purs indium que dans les composés mixtes In/Ga avec x = 0,30, par la présence systématique d'une phase chalcopryrite contenant du lithium dans chacun de nos échantillons. Cela répond à l'objectif de cette étude qui est de stabiliser des phases contenant moins de cuivre tout en conservant une structure quadratique. Cependant, tous les échantillons obtenus sont des mélanges de différentes phases, et un travail sur le procédé de synthèse reste à faire. L'équipe de Maeda et al. a récemment étudié la substitution au lithium dans les composés purs gallium sur des échantillons synthétisés par mécanosynthèse comme expliqué précédemment et ils ont estimé la limite de conservation de la structure chalcopryrite à L = 0,20 avant la formation d'une autre phase identifiée comme étant LiGaS₂.¹² La conclusion du Chapitre 3 qui était que les composés purs gallium acceptent un plus grand déficit en cuivre que les composés purs indium semble aussi vraie pour la limite de substitution du cuivre par le lithium.

Les propriétés optoélectroniques de tels matériaux restent à être étudiées pour savoir s'ils sont pertinents pour un assemblage de cellules solaires. Les travaux de l'équipe de Maeda^{9,12} ont montré :

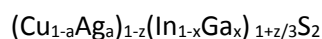
- dans le cas des composés purs indium : une augmentation du gap de 1,45 eV pour L = 0 à 1,54 eV pour L = 0,10 avec une diminution des VBM et CBM, ce qui permet d'augmenter le gap sans augmenter la CBM

- dans le cas des composés purs gallium : une augmentation du gap de 2,44 eV pour $L = 0$ à 2,54 eV pour $L = 0,20$ avec une diminution de la VBM et peu d'effet sur la CBM qui reste trop élevée par rapport à celle de la couche tampon CdS

Une perspective à ce travail serait de changer la méthode de synthèse pour les composés massifs afin d'obtenir des échantillons monophasés, mais cela n'a pas été approfondi au cours de la thèse face à l'impossibilité de déposer du lithium dans nos couches minces avec les moyens à dispositions.

2. Composés à l'argent

Comme pour le lithium, deux séries d'échantillons (purs indium « ACIS », et mixtes avec $x = 0,30$ « ACIGS ») sont préparées en faisant varier la teneur en argent entre $0 \leq a \leq 0,50$. La formule utilisée pour décrire ces composés est :



$$a = \frac{\%_{\text{Ag}}}{\%_{\text{Ag}} + \%_{\text{Cu}}} : \text{teneur en argent}$$

$$x : \text{teneur en gallium aussi appelé GGI pour les couches minces tel que } GGI = \frac{\%_{\text{Ga}}}{\%_{\text{Ga}} + \%_{\text{In}}}$$

z : déficit en ions monovalents

Le composé pur indium AgInS_2 est celui qui a été le plus étudié. Sa forme stable est une structure chalcopryrite en dessous de 620°C .¹³ La structure de AgGaS_2 a également été rapportée comme étant la structure chalcopryrite.¹⁴ Comme la structure est la même que les composés CIGS, il paraît réaliste de penser que la substitution du cuivre par l'argent est possible, moyennant la taille différente des atomes (l'argent étant plus gros). Dans une étude de Robbins et al.⁷, il est indiqué que la solution solide CuInS_2 - AgInS_2 existe dans tout le domaine de composition alors qu'un domaine de biphasage est mis en évidence dans le cas de la série CuGaS_2 - AgGaS_2 pour des teneurs en argent comprises entre 0,4 et 0,9. L'auteur montre également un domaine d'existence similaire pour la solution solide CuInSe_2 - AgInSe_2 et l'apparition d'un biphasage entre 0,4 et 0,65 pour CuGaSe_2 - AgGaSe_2 .

Le Tableau 5 donne les paramètres de maille des composés au cuivre et à l'argent. Les volumes de mailles sont plus importants pour les composés avec de l'argent que pour les composés avec du cuivre, il est donc possible de suivre l'évolution de la substitution du cuivre par l'argent en suivant celle du volume de maille.

| | CuInS_2 | AgInS_2 | CuGaS_2 | AgGaS_2 |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| a (Å) | 5,52 | 5,88 | 5,36 | 5,76 |
| c (Å) | 11,13 | 11,20 | 10,49 | 10,30 |
| V_{maille} (Å³) | 339,1 | 387,2 | 301,4 | 341,7 |

Tableau 5 : Paramètres de maille des structures chalcopryrite de référence des sulfures étudiés à base de cuivre ou d'argent¹³⁻¹⁵

En ce qui concerne les propriétés opto-électroniques, les composés chalcopryrite purs argent AgIn(S/Se)_2 et AgGa(S/Se)_2 ont été définis comme des semi-conducteurs de type n^{16-18} , qui n'est pas la conductivité souhaitée pour une application aux cellules solaires (absorbeur de type p). Sur des couches minces utilisée comme photocathodes, avec une composition $x = 0,25$, le passage de la conductivité p à n a été déterminée pour $a = 0,30$ par Septina et al.¹⁹. Dans leur étude, ils montrent que l'ajout d'argent dans les couches minces améliore la cristallisation des couches et les propriétés photoélectriques. Les grains étant plus gros, il y a moins de joints de grains et donc moins de recombinaisons de charges. Cependant, à partir de $a = 0,30$, le photocourant chute, probablement en raison de trop de défauts dans le matériau en plus du problème de la conductivité. La caractérisation structurale de cette étude est cependant succincte et il n'y a pas d'analyses EDX. Ajouter de l'argent en petite quantité avant le changement de conductivité dans une couche mince de CIGS peut finalement être intéressant pour améliorer la cristallisation et augmenter légèrement le gap.

2.1. Méthode de synthèse

Les échantillons avec de l'argent ont été réalisés à partir de tous les corps purs simples Cu, Ag, In, Ga et S par voie céramique dans des tubes en silice scellés comme déjà décrit précédemment. Pour ces composés, la composition peut être directement analysée par EDX contrairement à ceux au lithium. Des monocristaux contenant de l'argent ont également été trouvés et analysés en DRX.

2.2. Composés stœchiométriques à l'argent dérivés de CuInS_2

Dans un premier temps, une série d'échantillons purs indium a été synthétisée pour des taux d'argent visés $0 \leq a \leq 0,50$. Comme déjà mentionné plus haut, on peut trouver dans la littérature⁷ que la substitution totale du cuivre par l'argent est normalement possible en gardant la structure chalcopyrite dans cette plage de composition. Des synthèses sont réalisées ici afin d'avoir les composés à notre disposition et pousser plus loin l'étude structurale.

Les mesures de diffraction confirment la formation d'une poudre monophasée de structure chalcopyrite de groupe d'espace $I\bar{4}2d$ pour chaque échantillon (Figure 7).

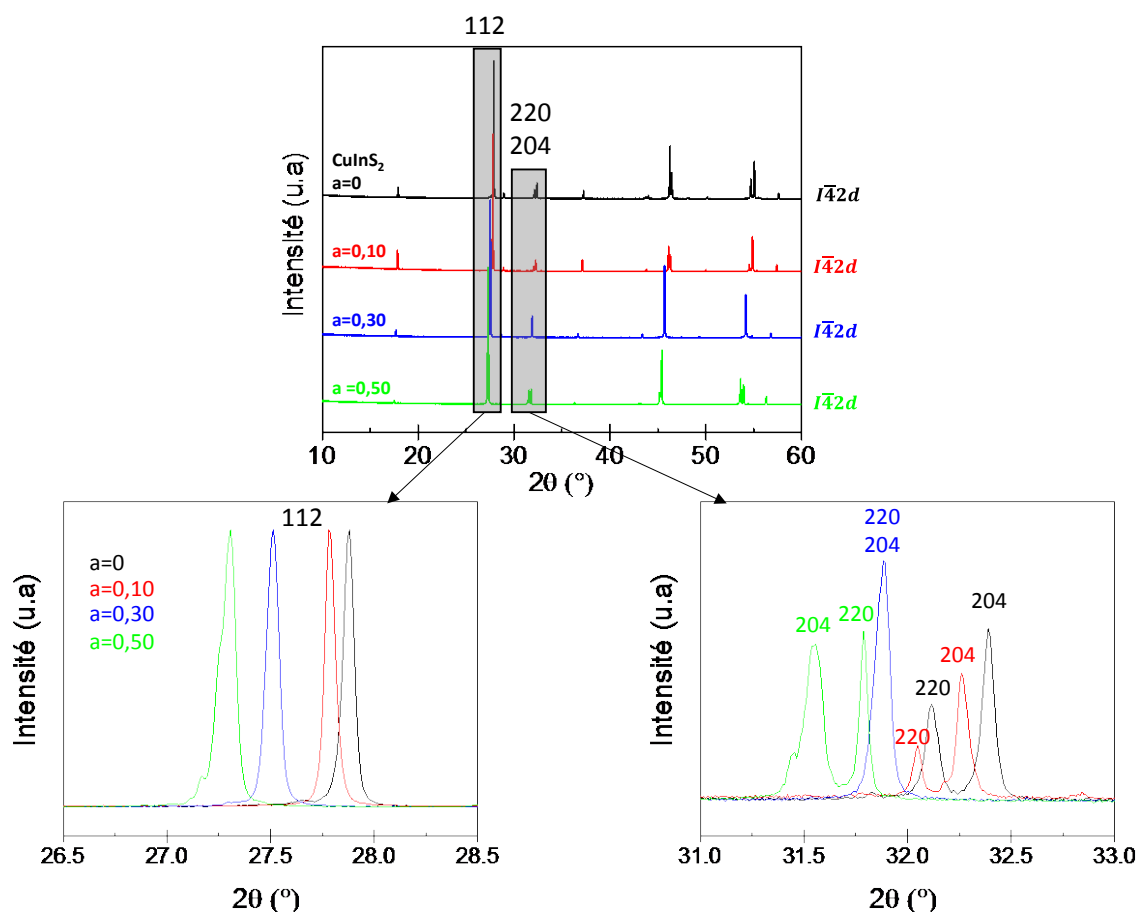


Figure 7 : Diagrammes de diffraction des poudres avec de l'argent dérivés de CuInS_2
Une seule phase chalcopyrite est visible. Le décalage du pic 112 vers la gauche avec l'augmentation de la teneur en argent indique une augmentation du volume de maille. L'inversion des pics 204 et 220 indique une variation du rapport c/a

Le décalage du pic 112 vers des bas 2θ est une indication de l'augmentation des paramètres de maille en même temps que le taux d'argent introduit. Les résultats obtenus par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de poudres ont permis d'obtenir les paramètres de maille pour chaque composition dans la structure chalcopysite. Le rapport c/a est inférieur à 2 jusqu'à $a = 0,30$ et il est proche de 2 à cette valeur (cf Figure 8) et cela se traduit par la superposition des pics 204 et 220 qui s'inversent ensuite pour $a = 0,50$ (Figure 7). On peut voir un épaulement à gauche des pics pour l'échantillon $a = 0,50$ qui n'est peut-être pas totalement pur : de l'argent élémentaire a été détecté pendant l'analyse EDX de cet échantillon.

L'évolution monotone croissante du volume de maille en fonction de la teneur en argent (voir Figure 8) est en accord avec la taille plus importante de l'atome d'argent par rapport à celle du cuivre et montre la réalité de l'insertion de l'argent dans la maille.

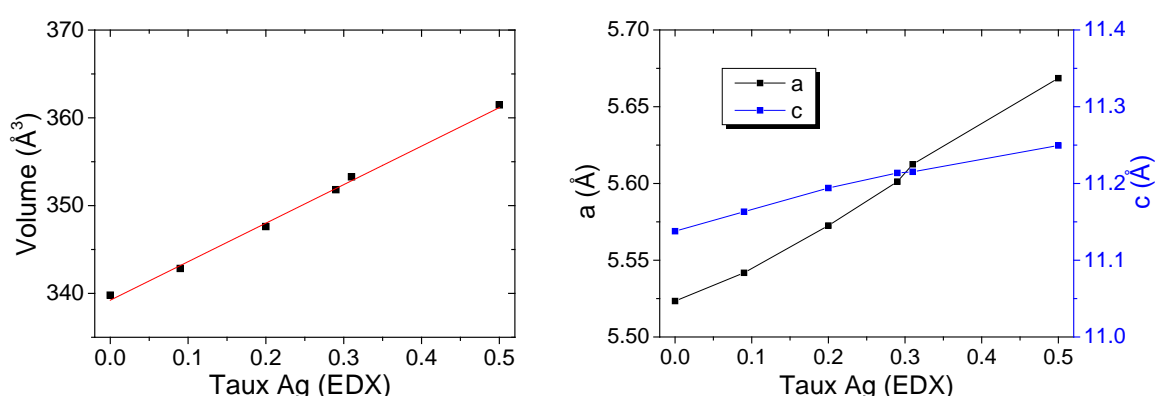


Figure 8 : Évolution des paramètres et du volume de maille déterminés par affinement pour les échantillons dérivés de CuInS_2 en fonction du taux d'argent déterminé par EDX

Les analyses EDX confirment que tous les échantillons sont formés d'une seule phase stœchiométrique (Tableau 6). Il y a un très bon accord entre les compositions visées et celles obtenues par EDX.

| a | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | Groupe d'espace identifié | $V_{\text{maille}} (\text{\AA}^3)$ |
|------|--|---|---------------------------|------------------------------------|
| 0 | CuInS_2 | $\text{Cu}_{0,99(1)}\text{In}_{0,99(1)}\text{S}_{2,00(4)}$ | $I\bar{4}2d$ | 339,8 |
| 0,10 | $(\text{Cu}_{0,9}\text{Ag}_{0,1})\text{InS}_2$ | $(\text{Cu}_{0,94(0)}\text{Ag}_{0,09(1)})\text{In}_{0,97(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 342,9 |
| 0,30 | $(\text{Cu}_{0,8}\text{Ag}_{0,3})\text{InS}_2$ | $(\text{Cu}_{0,71(1)}\text{Ag}_{0,31(1)})\text{In}_{0,98(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 353,2 |
| 0,50 | $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})\text{InS}_2$ | $(\text{Cu}_{0,53(0)}\text{Ag}_{0,49(0)})\text{In}_{0,98(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 361,5 |

Tableau 6 : Récapitulatif des échantillons pur indium avec de l'argent dérivés de CuInS_2 avec les compositions des phases déterminées par EDX et volumes déterminés par affinement

Un affinement sur monocristal de composition affinée $(\text{Cu}_{0,747}\text{Ag}_{0,253})\text{InS}_2$ a pu être fait dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ et confirme la conservation de la structure après substitution (positions des atomes données dans le Tableau 7). Cette substitution se fait uniquement sur le site 4a occupé par le cuivre.

| Site | s.o.f. | x | y | z | U _{eq} (Å ²) |
|-------|-----------|-----------|------|-------|-----------------------------------|
| Cu_4a | 0,747(13) | 0 | 0 | 0 | 0,0262(3) |
| Ag_4a | 0,253(13) | 0 | 0 | 0 | 0,0262(3) |
| In_4b | 1 | 0 | 0 | 0,5 | 0,01491(14) |
| S | 1 | 0,2381(2) | 0,25 | 0,125 | 0,0181(5) |

Tableau 7 : Données et résultats de l'affinement sur un monocristal de composition affinée (Cu_{0,747}Ag_{0,253})InS₂ dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$
 $GOF = 1,20$; $Robs = 2,59\%$, $FD = 1,1/-0,7 e^-/\text{\AA}^3$

La distance entre les ions monovalents augmente dans les composés avec de l'argent, de façon cohérente puisque la taille de l'atome est plus importante que celle du cuivre. La distance moyenne entre les ions trivalents et le soufre ne varie pas beaucoup dans les structures des composés avec ou sans argent puisque la substitution s'opère sur le site 4a uniquement. La maille avec de l'argent est tout de même plus grande et le soufre se trouve déplacé.

| | d(Cu/Ag-S) (Å) | d(III-S) (Å) |
|--|----------------|--------------|
| CuInS ₂ | 2,3313(11) | 2,4660(12) |
| (Cu _{0,747} Ag _{0,253})InS ₂ | 2,3871(7) | 2,4640(7) |

Tableau 8 : Distances entre les atomes dans les composés soufrés et séléniés

En conclusion, dans les composés purs indium (Cu,Ag)InS₂, la structure chalcopysite est conservée et une solution solide existe et a été confirmée par nos échantillons jusqu'à $a = 0,50$.

2.3. Composés stœchiométriques à l'argent dérivés de Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})S₂

Dans la littérature, les échantillons mixtes In/Ga ne sont peu voire pas étudiés. Il n'y a donc pas d'information sur la substitution du cuivre par de l'argent dans ces composés. Pour savoir si la substitution est possible, des échantillons mixtes avec $x = 0,30$ et différents taux d'argent $0 \leq a \leq 0,50$ ont été préparés et les diagrammes de diffraction sur poudres sont donnés en Figure 9.

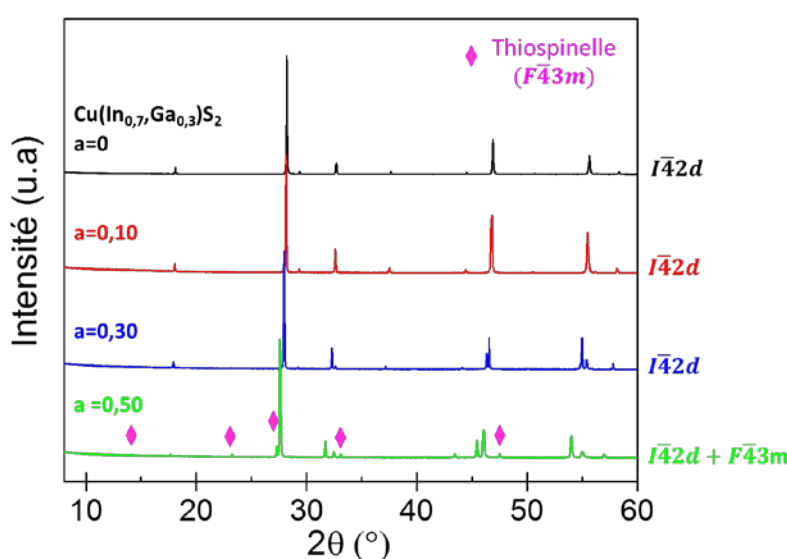


Figure 9 : Diagrammes de diffraction des poudres mixtes In/Ga avec de l'argent comparés à Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})S₂.

Jusqu'à $\alpha = 0,30$, une seule phase chalcopysite est visible en DRX et en EDX. Pour l'échantillon visé $\alpha = 0,50$, l'analyse EDX montre que les grains sont très dispersés en composition avec un rapport x très fluctuant et la formation d'une phase thiospinelle AgIn_5S_8 de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (Figure 10). La limite de substitution avant multiphasage pour les composés dérivés de $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ doit donc se situer entre $\alpha = 0,30$ et $\alpha = 0,50$.

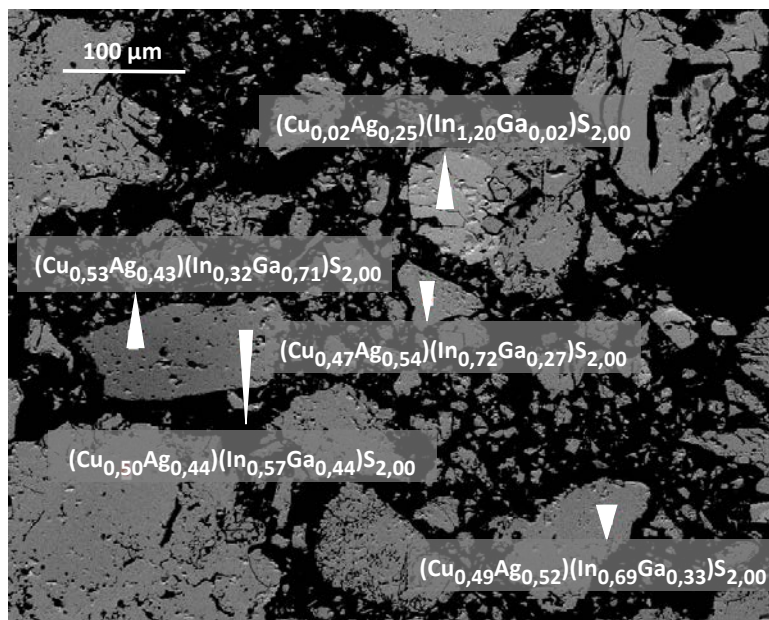


Figure 10 : Image en microscopie à balayage en mode électrons rétrodiffusés de l'échantillon visé $\alpha=0,50$ et $x=0,30$. Les grains ont des compositions différentes et il est difficile de faire une moyenne.

Les affinements par la méthode de Rietveld ont été réalisés pour les diagrammes des échantillons monophasés et les paramètres de mailles ont pu être déterminés et sont rapportés dans le Tableau 9 ainsi que la composition obtenue par EDX.

| α | Composition visée | Composition EDX des différentes phases | Groupe d'espace identifié | V_{maille} (\AA^3) |
|----------|--|--|---------------------------|--|
| 0 | $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ | $\text{Cu}_{1,00(1)}\text{In}_{0,69(3)}\text{Ga}_{0,30(3)}\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 328,3 |
| 0,10 | $(\text{Cu}_{0,9}\text{Ag}_{0,1})(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ | $(\text{Cu}_{0,91(1)}\text{Ag}_{0,09(0)})(\text{In}_{0,68(1)}\text{Ga}_{0,35(2)})\text{S}_{2,00(1)}$ | $I\bar{4}2d$ | 330,7 |
| 0,30 | $(\text{Cu}_{0,7}\text{Ag}_{0,2})(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ | $(\text{Cu}_{0,75(1)}\text{Ag}_{0,26(1)})(\text{In}_{0,67(1)}\text{Ga}_{0,38(1)})\text{S}_{2,00(1)}$ traces Ag/In pur | $I\bar{4}2d$ | 337,0 |
| 0,50 | $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ | Très dispersé en In/Ga + AgIn_5S_8 | / | / |

Tableau 9 : Récapitulatif des échantillons avec de l'argent dérivés de $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ avec les compositions des phases déterminées par EDX et volumes déterminés par affinement

Les analyses EDX démontrent la substitution du cuivre par l'argent dans les proportions proches de celles visées. Encore une fois, les rapports In/Ga sont différents pour chaque échantillon mais le volume de maille augmente tout de même avec l'ajout d'argent. Il est assez étonnant de voir qu'il n'y pas de gallium dans la phase secondaire formée pour $\alpha = 0,50$. La formation de cette phase avec de l'indium pur doit être favorisée thermodynamiquement.

Un monocristal de l'échantillon $a = 0,30$ a pu être analysé en diffraction des rayons X et confirme la structure chalcopryrite pour une composition affinée $(\text{Cu}_{0,709}, \text{Ag}_{0,291})(\text{In}_{0,776} \text{Ga}_{0,224})\text{S}_2$. La position des atomes est donnée dans le Tableau 10.

| Site | s.o.f. | x | y | z | $U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$ |
|--------------|---------|-----------|------|-------|--------------------------------|
| Cu_4a | 0,71(5) | 0 | 0 | 0 | 0,0265(3) |
| Ag_4a | 0,29(5) | 0 | 0 | 0 | 0,0265(3) |
| In_4b | 0,77(6) | 0 | 0 | 0,5 | 0,01523(18) |
| Ga_4b | 0,23(6) | 0 | 0 | 0,5 | 0,01523(18) |
| S | 1 | 0,2445(3) | 0,25 | 0,125 | 0,0197(17) |

Tableau 10 : Données et résultats de l'affinement sur un monocristal de composition affinée $(\text{Cu}_{0,709}, \text{Ag}_{0,291})(\text{In}_{0,776} \text{Ga}_{0,224})\text{S}_2$ dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$.
 $GOF = 1,38$; $R_{\text{obs}} = 3,41\%$, $FD = 1,56/-1,24 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Comme pour les composés purs indium, la distance moyenne entre les sites des ions monovalents et le soufre s'allonge du fait de la taille plus importante de l'argent (Tableau 11). C'est en fait l'anion S^{2-} qui se déplace mais reste à même distance des ions trivalents.

| | $d(\text{III-S}) (\text{\AA})$ | $d(\text{Cu/Ag-S}) (\text{\AA})$ |
|---|--------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}, \text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ | 2,4080(9) | 2,3274(8) |
| $(\text{Cu}_{0,709}, \text{Ag}_{0,291})(\text{In}_{0,776} \text{Ga}_{0,224})\text{S}_2$ | 2.4073(9) | 2.3719(9) |

Tableau 11 : Distances entre les atomes dans les composés avec et sans argent

En résumé, dans les composés mixtes In/Ga avec $x = 0,30$, nous avons montré qu'une conservation de la structure chalcopryrite est possible jusqu'à une valeur de $a = 0,30$. Au-delà de cette valeur, un multiphasage apparaît avec un mélange de phases comprenant la chalcopryrite et au moins une phase thiospinelle pur indium AgIn_5S_8 .

2.4. Composés à l'argent ACIS et ACIGS déficitaires en monovalents

Un déficit de 0,21 en ions monovalents a été introduit pour les deux séries d'échantillons à l'argent $x = 0$ et $x = 0,30$. Les diagrammes des poudres des échantillons correspondant appelés $a = 0,20^*$ sont représentés en Figure 11. Dans les deux cas, deux phases sont identifiables : une phase chalcopryrite, décalée vers de plus grands 2θ dans le cas du composé mixte In/Ga de plus petit volume de maille, et une phase thiospinelle qui s'avère après analyse EDX ne contenir que de l'argent et de l'indium en plus du soufre. Il s'agit donc de la même phase thiospinelle dans les deux cas car les pics de cette phase sont superposables entre les deux diagrammes et les volumes de maille déterminés par affinement sont proches (et donnés en Tableau 12).

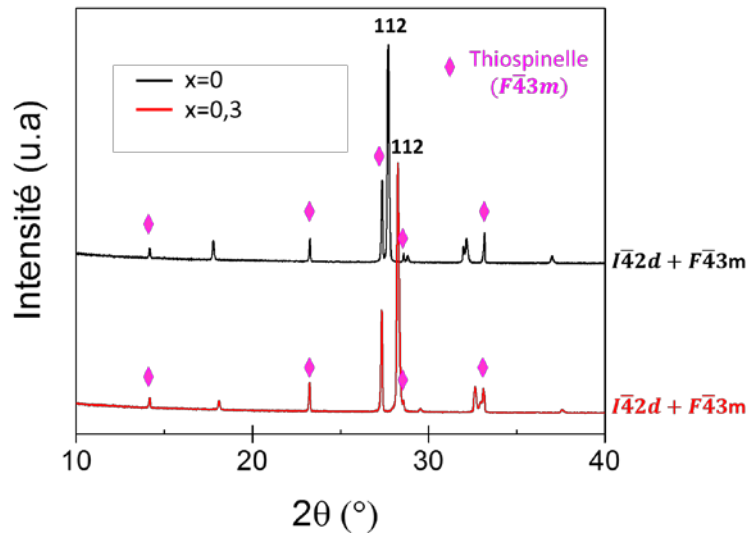


Figure 11 : Diagrammes de diffraction sur poudre des échantillons déficitaires en ions monovalents montrant un biphasage entre une phase stœchiométrique chalcopyrite et une phase thiospinelle pure indium AgIn_5S_8

La phase thiospinelle AgIn_5S_8 sans gallium (ou $(\text{Cu}_{0,06}\text{Ag}_{0,21})\text{In}_{1,21}\text{S}_{2,00}$), hypothétiquement plus stable, se forme certainement en premier et conduit donc à un biphasage. Dans le cas du composé pur indium, cela n'a pas beaucoup d'influence sur la composition de la phase stœchiométrique chalcopyrite. Dans le cas du composé mixte In/Ga, cela a pour conséquence de diminuer la teneur en indium de la phase chalcopyrite.

| a | x | Nombre de phases | Composition visée | Composition EDX | $V_{\text{maille}} (\text{\AA}^3)$ |
|-------|------|------------------|--|--|------------------------------------|
| 0,20* | 0 | 2 | $(\text{Cu}_{0,632}, \text{Ag}_{0,158})\text{In}_{1,07}\text{S}_2$ | $(\text{Cu}_{0,86(1)}\text{Ag}_{0,15(2)})\text{In}_{0,98(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | 346,4 |
| | | | $(z = 0,21)$ | $(\text{Cu}_{0,06(2)}\text{Ag}_{0,21(1)})\text{In}_{1,21(1)}\text{S}_{2,00(1)}$ | 1262,5 |
| 0,20* | 0,30 | 2 | $(\text{Cu}_{0,632}, \text{Ag}_{0,158})(\text{In}_{0,749}\text{Ga}_{0,321})\text{S}_2$ | $(\text{Cu}_{0,87(2)}\text{Ag}_{0,14(1)})(\text{In}_{0,49(7)}\text{Ga}_{0,54(8)})\text{S}_{2,00(2)}$ | 326,3 |
| | | | $(z = 0,21)$ | $(\text{Cu}_{0,06(0)}\text{Ag}_{0,22(1)})\text{In}_{1,21(1)}\text{S}_{2,00(0)}$ | 1265,3 |

Tableau 12 : Récapitulatif des échantillons déficitaires en ions monovalents avec de l'argent avec les compositions des phases déterminées par EDX et volumes déterminés par affinement
Dans les deux cas, une phase thiospinelle de type AgIn_5S_8 se forme

(* : déficitaires en ions monovalents)

Finalement, avec une partie du cuivre substituée par de l'argent, la conservation de la structure chalcopyrite avec un déficit en ions monovalents ne semble pas possible et conduit à la formation de la phase thiospinelle AgIn_5S_8 plus stable. Cette phase n'est certainement pas souhaitable dans les couches minces du fait de sa conductivité de type n^{20} et sa formation doit être évitée pour l'amélioration des rendements.

2.5. Propriétés optiques des composés à l'argent

Dans le cas des séléniures (Ag,Cu)InSe₂, Chapman et al.²¹ indique une variation croissante du bandgap en fonction de a , confirmée par une autre étude réalisée sur des matériaux en couche mince.¹ Dans le cas des sulfures (Ag,Cu)InS₂, le gap suit une variation parabolique avec un minimum de 1,4 eV pour $a \approx 0,35$.²¹ Une étude de Septina et al.¹⁹ réalisée sur des couches minces de matériaux mixtes In/Ga avec $x = 0,25$ montre une évolution croissante du gap entre $a = 0$ jusqu'à $a = 0,30$.

Sur les échantillons présentés dans les paragraphes précédents, des mesures de réflectance ont été faites comme décrit dans le Chapitre 2.

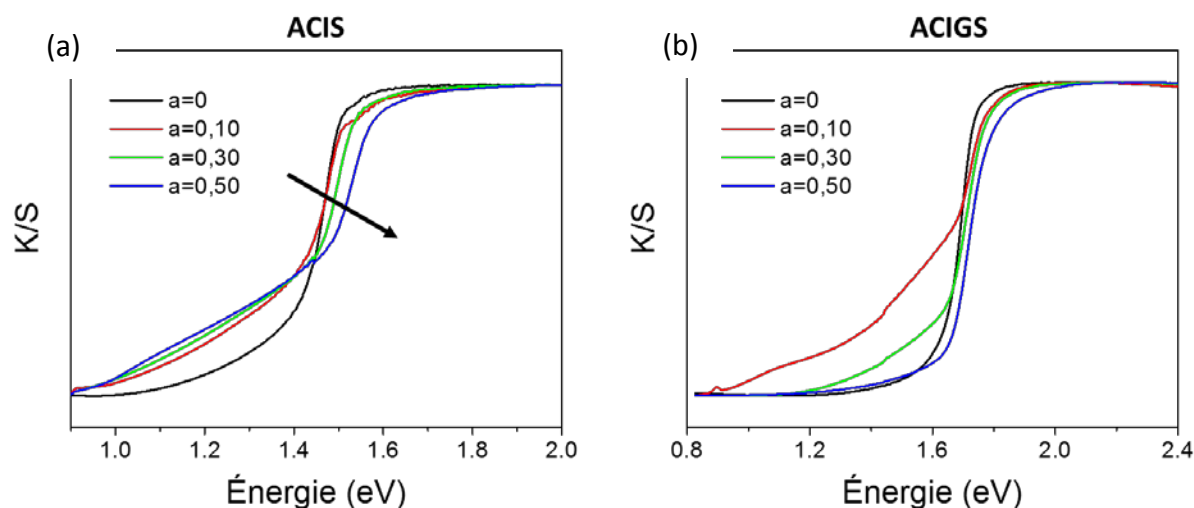


Figure 12 : Évolution du spectre de réflectance diffuse en fonction du taux d'argent a dans les composés dérivés de CuInS₂ (a) et des composés dérivés de Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})S₂ (b)

Dans le cas des composés purs indium ACIS, l'augmentation du gap avec l'ajout d'argent est visible car les spectres se décalent vers de plus hautes énergies (Figure 12 (a)). La forme en queue de bande (ou d'Urbach) est la signature de défauts dans le composé qui ont l'air plus importants avec la présence d'argent et qui rendent difficile la détermination d'une valeur en énergie précise pour le gap. Dans le cas des composés mixtes ACIGS (Figure 12 (b)), la réflectance ne permet pas de déterminer clairement des valeurs de gap, et les queues de bande des échantillons $a = 0,10$ et $a = 0,30$ sont trop importantes, alors qu'étonnamment, le spectre du composé $a = 0,50$ n'en possède pas, probablement du fait de la contribution de la phase AgIn₅S₈. Il est possible que les défauts soient plus importants dans les matériaux mixtes In/Ga.

2.6. Conclusion sur la substitution par Ag

L'étude montre qu'il est possible d'insérer de l'argent dans la maille chalcopyrite assez facilement, sans limitation dans le cas des composés purs indium, et pour une limite située entre $a = 0,30$ et $a = 0,50$ pour les composés mixtes In/Ga. L'étude structurale a été poussée plus loin par rapport à celles trouvées dans la littérature avec l'analyse de monocristaux mixtes Cu/Ag. D'autre part, la substitution par l'argent n'empêche pas un multiphasage dans le cas d'un déficit en ions monovalents, même pour les composés purs indium ACIS. Si la structure chalcopyrite est bien conservée pour un assez grand domaine, les propriétés opto-électroniques restent à être approfondies car un matériau de conductivité n n'est pas souhaitable.

3. Conclusion sur les substitutions cationiques

L'intérêt principal de la substitution d'éléments dans la structure CIG(S,Se) a d'abord été de pouvoir moduler le gap des composés sélénisés CIGSe, trop faible pour une application tandem. Pour les composés soufrés, une amélioration de la cristallisation et une absence de biphasage sont plutôt recherchées, le gap étant déjà élevé.

Dans le domaine du photovoltaïque, la substitution du cuivre par le lithium n'a pas été très étudiée pour les composés CIGS mais plutôt pour les composés CZTS. L'intérêt principal est de pouvoir moduler le gap (par exemple le composé $\text{Cu}_{0,70}\text{Li}_{0,30}\text{InS}_2$ aurait un gap de 1,75 eV¹⁰). La substitution du cuivre par du lithium a déjà été montré dans la littérature et bien que nos échantillons ne soient pas monophasés, des phases de structure chalcopyrite contenant des taux de lithium allant jusqu'à $x \approx 0,20$ ont été mises en évidence. Le développement de méthodes de synthèse empêchant la réaction du lithium avec les tubes en silice permettrait d'obtenir des échantillons monophasés et de pousser l'étude structurale plus loin.

Pour la substitution du cuivre par l'argent, les résultats ont été plus concluants : des poudres monophasées ont été obtenues jusqu'à $x = 0,50$ pour les composés purs indium et jusqu'à $x = 0,30$ pour les composés mixtes In/Ga. Une perspective à ce travail serait de réaliser des couches minces en ajoutant un peu d'argent pour observer les effets sur la cristallisation et sur les propriétés opto-électroniques.

Le travail sur les substitutions cationiques est resté exploratoire et n'a pas été poursuivi car il a été impossible de comparer des échantillons massifs et des couches minces, les procédés de dépôts à disposition ne permettant pas d'ajouter de nouveaux éléments. Il donne néanmoins des pistes et des résultats encourageants, surtout pour les substitutions à l'argent.

4. Références bibliographiques du Chapitre 4

- (1) Boyle, J. H.; McCandless, B. E.; Shafarman, W. N.; Birkmire, R. W. Structural and Optical Properties of (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ Polycrystalline Thin Film Alloys. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (22), 223504. <https://doi.org/10.1063/1.4880243>.
- (2) Erslev, P. T.; Lee, J.; Hanket, G. M.; Shafarman, W. N.; Cohen, J. D. The Electronic Structure of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Alloyed with Silver. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (21), 7296–7299. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.368>.
- (3) Kim, K.; Park, J. W.; Yoo, J. S.; Cho, J.; Lee, H.-D.; Yun, J. H. Ag Incorporation in Low-Temperature Grown Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Using Ag Precursor Layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *146*, 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.028>.
- (4) López-García, J.; Placidi, M.; Fontané, X.; Izquierdo-Roca, V.; Espindola, M.; Saucedo, E.; Guillén, C.; Herrero, J.; Pérez-Rodríguez, A. CuIn_{1-x}Al_xSe₂ Thin Film Solar Cells with Depth Gradient Composition Prepared by Selenization of Evaporated Metallic Precursors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *132*, 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.09.003>.
- (5) Yamamoto, T.; Negami, T.; Matsubara, K.; Niki, S. Wide-Gap Solar Cells Using a Novel ZnCuGaSe₂ Absorber. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54* (8S1), 08KC17. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.08KC17>.
- (6) Lafond, A.; Guillot-Deudon, C.; Vidal, J.; Paris, M.; La, C.; Jobic, S. Substitution of Li for Cu in Cu₂ZnSnS₄: Toward Wide Band Gap Absorbers with Low Cation Disorder for Thin Film Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2712–2721. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02865>.
- (7) Robbins, M.; Phillips, J. C.; Lambrecht, V. G. Solid Solution Formation in the Systems CuMIIIX₂-AgMIIIX₂ Where MIII=Al, Ga, In and X₂=S, Se. *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *34* (7), 1205–1209. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(73\)80210-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(73)80210-0).
- (8) Kish, Z.Z.; Kanishcheva, A.S.; Mikhailov, Yu.N.; Lazarev, V.B.; Semrad, E.E.; Peresh, E.Yu. Synthesis and Crystal Structure of Lithium Thioindate. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, *280*, p398–p401.
- (9) Maeda, T.; Zhao, C.; Wada, T. Crystallographic, Optical, and Electronic Properties of (Cu,Li)InS₂ System. *Thin Solid Films* **2017**, *633*, 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.020>.
- (10) Burnett, J. D. Synthesis and Physicochemical Characterization of Heavily Doped CuInS₂ Diamond-Like Semiconductors (Doctoral Dissertation, Duquesne University), 2013.
- (11) Weise, S.; Nowak, E.; Lenz, A.; Schumann, B.; Krämer, V. Investigations of the System LiInSe₂-CuInSe₂. *J. Cryst. Growth* **1996**, *166* (1–4), 718–721. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00141-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00141-8).
- (12) Kusumoto, T.; Kai, A.; Maeda, T.; Wada, T. Crystallographic, Optical, and Electronic Properties of (Cu, Li)GaS₂. *Thin Solid Films* **2019**, *672*, 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.032>.
- (13) Shay, J. L.; Tell, B.; Schiavone, L. M.; Kasper, H. M.; Thiel, F. Energy Bands of AgInS₂ in the Chalcopyrite and Orthorhombic Structures. *Phys. Rev. B* **1974**, *9* (4), 1719–1723. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.1719>.
- (14) Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L. Crystal Structure of Piezoelectric Nonlinear-optic AgGaS₂. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59* (4), 1625–1629. <https://doi.org/10.1063/1.1680242>.
- (15) Thomere, A.; Guillot-Deudon, C.; Caldes, M. T.; Bodeux, R.; Barreau, N.; Jobic, S.; Lafond, A. Chemical Crystallographic Investigation on Cu₂S-In₂S₃-Ga₂S₃ Ternary System. *Thin Solid Films* **2018**, *665*, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.09.003>.
- (16) Yamada, K.; Hoshino, N.; Nakada, T. Crystallographic and Electrical Properties of Wide Gap Ag(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Thin Films and Solar Cells. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006**, *7* (1), 42–45. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.11.016>.
- (17) Yoshino, K.; Komaki, H.; Kakeno, T.; Akaki, Y.; Ikari, T. Growth and Characterization of P-Type AgInS₂ Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64* (9–10), 1839–1842. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00097-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00097-0).
- (18) Matsuo, H.; Yoshino, K.; Ikari, T. Dependence of Ag/Ga Composition Ratio in AgGaSe₂ Thin Film. *Phys. Status Solidi C* **2006**, *3* (8), 2639–2643. <https://doi.org/10.1002/pssc.200669512>.

- (19) Septina, W.; Sugimoto, M.; Chao, D.; Shen, Q.; Nakatsuka, S.; Nose, Y.; Harada, T.; Ikeda, S. Photoelectrochemical Water Reduction over Wide Gap (Ag,Cu)(In,Ga)S₂ Thin Film Photocathodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (19), 12502–12508. <https://doi.org/10.1039/C7CP01348E>.
- (20) Makhova, L.; Szargan, R.; Konovalov, I. Investigation of the Growth Process and Properties of CuIn₅S₈ and AgIn₅S₈ Spinel Thin Films. *Thin Solid Films* **2005**, *472* (1–2), 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.128>.
- (21) Chapman, G. H.; Shewchun, J.; Loferski, J. J.; Garside, B. K.; Beaulieu, R. Lattice Constants and Band-gap Variations of the Pentenary Semiconductor System Cu_{1-y}Ag_yInS_{2(1-x)}Se_{2x}. *Appl. Phys. Lett.* **1979**, *34* (11), 735–737. <https://doi.org/10.1063/1.90677>.

Chapitre 5 : Co-évaporation de couches minces de $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{0,70}, \text{Ga}_{0,30})_{1-(z/3)}\text{S}_2$

Actuellement, le record mondial pour les composés à base de soufre a été obtenu pour une cellule solaire avec un absorbeur CIGS sous-stœchiométrique en cuivre déposé par co-pulvérisation et est limité à 15 %.¹ Nous avons fait le choix de la co-évaporation qui permet un contrôle plus facile de la composition et des gradients transverses dans la couche. L'objet de ce chapitre est de répondre aux problématiques suivantes : est-il également possible d'avoir des absorbeurs pauvres en cuivre de bonne qualité ? Quelles sont les propriétés des phases formées ? Quelles sont les caractéristiques qui conduisent à de bonnes performances de la cellule ?

Le premier objectif de l'étude sur couches minces est de préparer des couches homogènes de même composition que les phases proches de la stœchiométrie identifiées lors des études sur les composés massifs décrites aux chapitres précédents. Contrairement aux synthèses par voie céramique lors desquelles toute la matière est conservée à l'intérieur du tube de silice, la co-évaporation nécessite un réglage des flux pour contrôler précisément la composition et les éléments sont susceptibles de s'évaporer du substrat du fait de la volatilité de certains éléments. Dans une première partie de ce chapitre, l'influence de différents paramètres et leur optimisation pour obtenir des couches bien cristallisées et de la composition visée sont développées.

Le deuxième objectif est l'optimisation du dépôt d'une couche de composition $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}, \text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$ correspondant au gap de 1,7 eV visé pour une application à une cellule tandem. L'amélioration des performances photovoltaïques grâce à l'optimisation du procédé de dépôt est expliquée dans la deuxième partie de ce chapitre. À l'instar du CIGSe, des procédés multi-étapes seront étudiés.

1. Influence des paramètres de dépôt sur la couche mince CIGS déposée en 1 étape

Grâce à l'étalonnage des flux en fonction des températures des sources réalisé comme décrit au Chapitre 2, des paramètres théoriques de départ ont été déterminés en fonction de la composition initiale visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}, \text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$. Afin d'obtenir des phases pauvres en cuivre, le flux de cuivre a été diminué par rapport à celui utilisé pour la synthèse d'un composé stœchiométrique. En pratique, tous les paramètres peuvent s'influencer entre eux et le résultat final n'a pas donné la composition souhaitée. La température du substrat et le flux de soufre se sont avérés être des paramètres très impactants sur la composition finale de la couche CIGS. Par conséquent, l'influence de la température du substrat et du flux de soufre a en particulier été étudiée et les conclusions de cette étude ont permis la détermination d'un protocole de dépôt dont l'optimisation est décrite en partie 2.

1.1. Effet du flux de cuivre à $T_{\text{Sub}} = 580^\circ\text{C}$

Les paramètres du premier dépôt pour une composition stœchiométrique visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}, \text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$ sont regroupés dans le Tableau 1. Les éléments sont évaporés simultanément en une seule étape, à flux constants pendant toute la durée du dépôt. La température de chauffe de substrat est maximale car au-delà, le substrat se déforme.

| <i>Paramètres pour une composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}, \text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$</i> | |
|---|--------------------------------------|
| <i>Pression dans le bâti</i> | $P \approx 1.10^{-5}\text{mbar}$ |
| <i>Durée d'un dépôt</i> | $t = 1\text{ h}$ |
| <i>Température du substrat</i> | $T_{\text{sub}} = 580^\circ\text{C}$ |
| <i>Température de la source de cuivre</i> | $T_{\text{Cu}} = 1350^\circ\text{C}$ |
| <i>Température de la source d'indium</i> | $T_{\text{In}} = 1000^\circ\text{C}$ |
| <i>Température de la source de gallium</i> | $T_{\text{Ga}} = 1070^\circ\text{C}$ |
| <i>Température de la source de soufre</i> | $T_{\text{S}} = 120^\circ\text{C}$ |

Tableau 1 : Paramètres de dépôts de départ de l'étude sur couches minces pour une composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}, \text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$ et une épaisseur visée $e \approx 2\text{ }\mu\text{m}$

Finalement, un écart significatif est observé entre la composition visée et la composition obtenue dans ces conditions : elle est légèrement pauvre en cuivre ($\text{CGI} = 0,88$) mais le GGI est proche de la cible ($\text{GGI} = 0,35$). La comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de cette couche mince avec celui de la poudre de composition $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}, \text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ servant de référence (Figure 1) permet de retrouver la plupart des pics correspondant à la structure chalcopryrite indiquant que la couche est multiorientée. Il est intéressant de noter qu'une marche caractéristique des couches sous-stœchiométriques est visible à gauche du pic (112) qui est associé à des défauts d'empilement.²

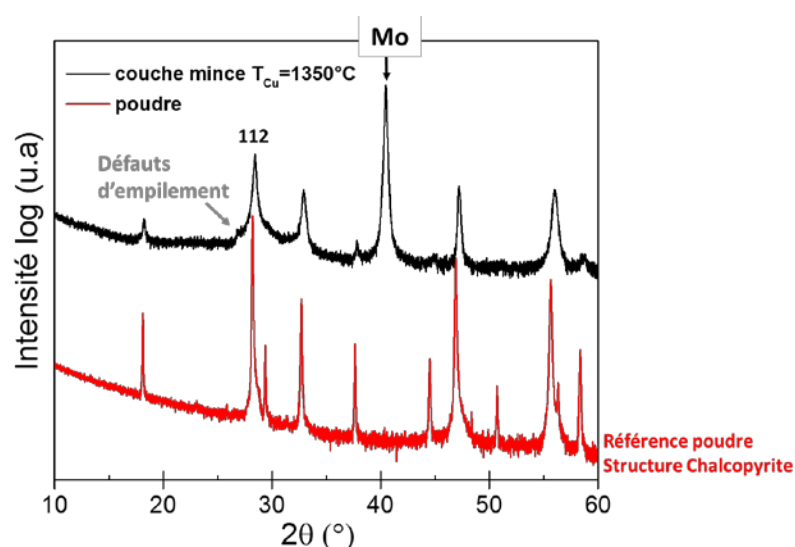


Figure 1 : Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X en échelle logarithmique de la couche mince et de la poudre de référence de la structure chalcopryrite de même composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}, \text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$

À partir de ce résultat, en gardant tous les autres paramètres constants, la température de la source de cuivre a été modulée sur la gamme $1260 < T_{Cu} < 1375^{\circ}\text{C}$ dans le but de changer la teneur en cuivre. À noter que la température de chauffe maximale est limitée à 1375°C pour ne pas endommager la source de Cu. Intuitivement, la diminution du flux de cuivre doit permettre d'obtenir des couches minces de plus en plus pauvres en cuivre et donc conduire à un CGI de plus en plus faible. Or, d'après les valeurs des CGI et GGI déterminées pour chaque couche par EDX et regroupées dans le Tableau 2, le CGI reste constant jusqu'à $T_{Cu} = 1325^{\circ}\text{C}$. Au contraire, le GGI varie significativement alors que les flux d'indium et gallium sont gardés constants. Deux blocs se distinguent : un bloc de couches minces avec un GGI proche de 0,3 avant une température $T_{Cu} = 1300^{\circ}\text{C}$ et un bloc avec un GGI proche de 0,8 au-delà de $T_{Cu} = 1300^{\circ}\text{C}$.

| $T_{Cu} (^{\circ}\text{C})$ | $\frac{\varphi_{Cu}}{\varphi_{Ga} + \varphi_{In}}$ | $CGI = \frac{\%_{Cu}}{\%_{Ga} + \%_{In}}$ | $GGI = \frac{\%_{Ga}}{\%_{Ga} + \%_{In}}$ | |
|-----------------------------|--|---|---|--|
| 1375 | 1,10 | 0,83 | 0,24 | L'indium reste sur le substrat $\%_{Cu} \nearrow$ $\%_{Ga}$ constant donc CGI constant $\%_{In} \nearrow$ GGI \searrow |
| 1350 | 0,92 | 0,88 | 0,35 | |
| 1325 | 0,68 | 0,88 | 0,42 | |
| 1300 | 0,50 | 0,39 | 0,08 | L'indium se réévapore $\%_{Cu} \searrow$ $\%_{Ga}$ constant donc CGI \searrow $\%_{In} \searrow$ GGI \nearrow |
| 1280 | 0,37 | 0,83 | 0,81 | |
| 1260 | 0,27 | 0,64 | 0,80 | |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,67 | |

Tableau 2 : Compositions des différentes couches minces obtenues en fonction de la température de la source de cuivre appliquée pour $T_{Sub} = 580^{\circ}\text{C}$ et $T_S = 120^{\circ}\text{C}$

Nous avons tenté d'expliquer ces variations inattendues des rapports CGI et GGI. Notre hypothèse vient du fait que la pression de vapeur saturante de InS est inférieure à la température du substrat.³ C'est pourquoi, au contact du substrat chaud, l'indium pourrait s'évaporer lorsqu'il n'y a pas suffisamment de cuivre pour former la phase chalcopryrite. Cela expliquerait que le GGI augmente dans le cas du bloc $0 < T_{Cu} < 1280^{\circ}\text{C}$, et que le CGI ne diminue pas aussi fortement qu'attendu car il n'y a plus assez d'éléments trivalents pour obtenir des phases pauvres en cuivre. À noter que pour $T_{Cu} = 1300^{\circ}\text{C}$ le comportement est atypique, malgré différents essais, et la composition est essentiellement du sulfure d'indium et du cuivre. Cette couche présente une mauvaise adhérence sur le molybdène et a tendance à se délaminer spontanément.

De façon plus générale, même pour un flux de cuivre élevé (cas de $\varphi_{Cu} = 1,10$ à $T_{Cu} = 1375^{\circ}\text{C}$), la composition des couches minces de cette série est toujours déficitaire en cuivre.

La Figure 2 montre les coupes transverses obtenues par MEB de quatre couches minces CIGS déposées sur Mo/verre pour différentes températures de la source de cuivre. En plus des compositions non attendues, les couches sont beaucoup plus fines que la valeur calculée, ce qui confirme une perte de matière lors du dépôt. Sur les coupes transverses des couches, même pour la couche la plus proche de la composition visée ($T_{Cu} = 1350^{\circ}\text{C}$), la morphologie des grains n'est pas idéale car les grains sont petits. Des petits grains impliquent un nombre de joints de grain important, qui sont le lieu de recombinaison de charges et qui donc, diminuent l'efficacité d'une cellule photovoltaïque.

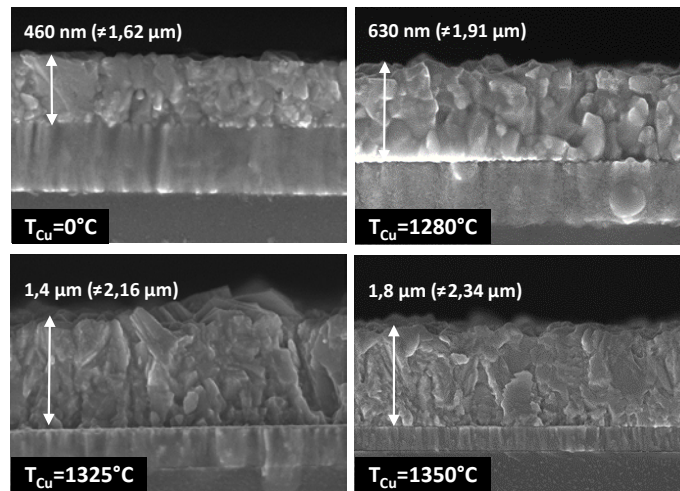


Figure 2 : Images MEB des coupes transverses pour des échantillons CIGS sur verre/Mo réalisés avec différentes températures de source de cuivre et en gardant tous les autres paramètres constants ($T_{\text{sub}} = 580^\circ\text{C}$ et $T_s = 120^\circ\text{C}$)
Les épaisseurs mesurées sont inférieures à celles calculées indiquées entre parenthèses

Il est difficile de prévoir quelles phases se sont formées pour de faibles valeurs de CGI. Les diagrammes DRX de toutes les couches de cette série réalisée à différents T_{Cu} sont regroupés en Figure 3. Entre $T_{\text{Cu}} = 1325^\circ\text{C}$ et $T_{\text{Cu}} = 1375^\circ\text{C}$, les couches ont des CGI $\approx 0,9$ et GGI $\approx 0,3$ et leurs diagrammes correspondent à celui de la poudre de phase chalcopryrite $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}, \text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$, à la différence de la marche caractéristique des défauts d'empilement. En dessous de $T_{\text{Cu}} = 1300^\circ\text{C}$, les pics des diagrammes pourraient correspondre à une phase chalcopryrite riche en gallium mal cristallisé car les pics sont larges, mais également à une phase Ga_2S_3 ou une phase lamellaire pauvre en cuivre décrite au Chapitre 3. L'échantillon $T_{\text{Cu}} = 1300^\circ\text{C}$ présente un mélange de phases, dont certains pics supplémentaires pourraient coïncider avec le diagramme d'un binaire In_2S_3 (PDF51-1160).

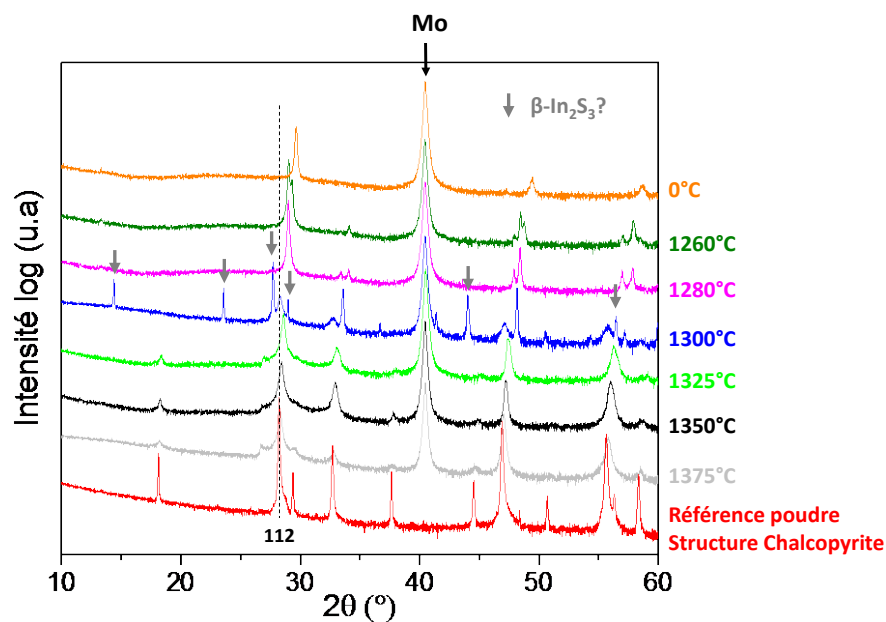


Figure 3 : Diagrammes de diffraction de rayons X en échelle logarithmique des couches minces ($T_{\text{sub}} = 580^\circ\text{C}$ et $T_s = 120^\circ\text{C}$) et de la poudre de référence de même composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}, \text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$

Pour résumer, cette première série de composés a permis d'obtenir la phase chalcopryrite CIGS pour la condition particulière $T_{Cu} \geq 1325^\circ\text{C}$. Toutefois, les conditions utilisées pour les synthèses ne mènent pas à l'obtention des compositions désirées. Plusieurs idées pour éviter la perte d'indium se dégagent. Il est ainsi proposé dans un premier temps de diminuer la température du substrat pour éviter la réévaporation de InS , et dans un second temps d'augmenter le flux de soufre pour davantage oxyder l'indium en In^{+III} et ainsi former des composés moins volatils comme $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.

1.2. Effet du flux de cuivre à $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$

La première solution envisagée pour un meilleur contrôle de la composition est la diminution de la température de chauffe du substrat à $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ au lieu de 580°C .

Quatre couches ont été synthétisées pour différents flux de cuivre (différents T_{Cu}) et leur composition moyenne déterminée par EDX est donnée dans le Tableau 3. Les autres paramètres sont gardés identiques à ceux de la couche de référence (voir Tableau 1).

| $T_{Cu} (^\circ\text{C})$ | $\frac{\varphi_{Cu}}{\varphi_{Ga} + \varphi_{In}}$ | $CGI = \frac{\%_{Cu}}{\%_{Ga} + \%_{In}}$ | $GGI = \frac{\%_{Ga}}{\%_{Ga} + \%_{In}}$ |
|---------------------------|--|---|---|
| 1350 | 0,92 | 0,80 | 0,22 |
| 1300 | 0,50 | 0,46 | 0,34 |
| 1280 | 0,37 | 0,23 | 0,30 |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,28 |

Tableau 3 : Compositions des différentes couches minces obtenues en fonction de la température de la source de cuivre appliquée pour $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ et $T_s = 120^\circ\text{C}$

L'effet d'une baisse de température du substrat sur la composition est assez nette : contrairement au cas précédent $T_{\text{Sub}} = 580^\circ\text{C}$, le GGI reste relativement constant ($0,22 < GGI < 0,34$) quel que soit le flux de cuivre. Le CGI quant à lui diminue de façon cohérente avec le flux de cuivre. Ceci montre que le sulfure d'indium ne s'évapore plus au contact du substrat moins chaud. Les compositions obtenues sont donc assez proches des compositions visées à partir du calcul des flux. Cependant, ces couches sont très mal cristallisées, inhomogènes et peu compactes comme il est observable sur les images des coupes transverses (Figure 4) : les grains sont petits et espacés, et à très bas CGI ($T_{Cu} = 1280^\circ\text{C}$), des colonnes caractéristiques de la croissance de In_2S_3 se forment. À cette température, le CGI chute à 0,23 et devient trop faible pour stabiliser la phase CIGS.

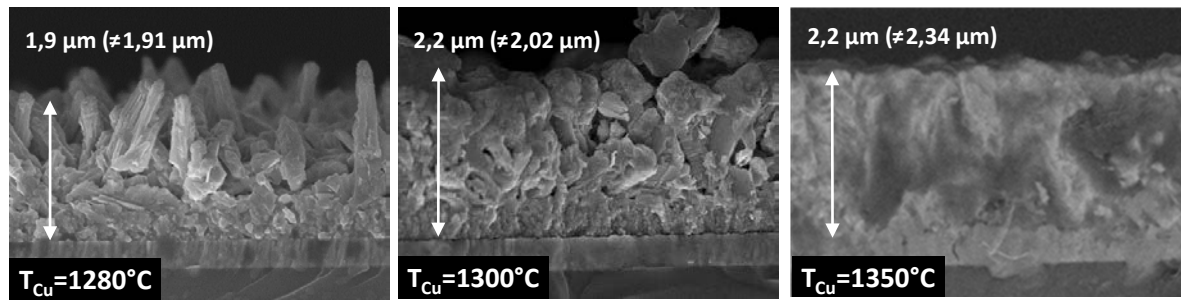


Figure 4 : Images MEB des coupes transverses pour des échantillons réalisés avec différentes températures de source de cuivre et en gardant tous les autres paramètres constants ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ et $T_s = 120^\circ\text{C}$)
Les épaisseurs mesurées sont proches de celles calculées à partir des flux des éléments

Ce mélange de phases est bien visible aussi sur les diagrammes DRX présentés en Figure 5. À part le diagramme de $T_{\text{Cu}} = 1350^\circ\text{C}$ dont les pics larges sont ceux d'une phase chalcopyrite mal cristallisée, les autres couches ($T_{\text{Cu}} < 1350^\circ\text{C}$) présentent les pics d'une phase qui peut être $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ après comparaison dans la base de données.

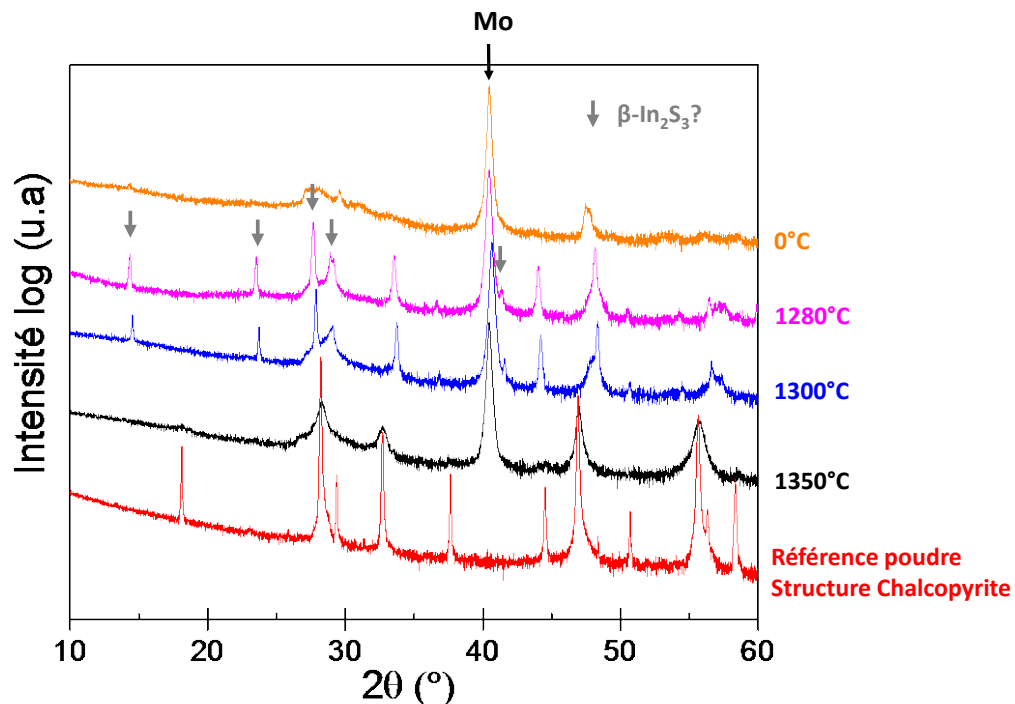


Figure 5 : Diagrammes de diffraction de rayons X en échelle logarithmique des couches minces ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ et $T_s = 120^\circ\text{C}$) et de la poudre de référence de même composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$

À une température de substrat $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$, la diffusion des atomes ne doit pas être suffisante pour obtenir une bonne cristallisation et une homogénéité des couches. Une température plus élevée est donc nécessaire, mais un compromis doit être trouvé pour limiter la perte d'éléments par réévaporation.

1.3. Effet du flux de soufre

Comme discuté dans le paragraphe 1.1, une deuxième solution envisagée pour éviter la perte d'indium est d'augmenter le flux de soufre dans le but de former le composé In_2S_3 au lieu du composé InS plus volatil. Une pression plus élevée en soufre permettrait également une meilleure diffusion des éléments dans la couche et d'avoir une plus grande homogénéité de la composition dans l'épaisseur⁴ et pourrait également modifier la croissance de la couche⁵.

En fixant cette fois-ci T_s à 160°C mais en modifiant la température de substrat $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ à $T_{\text{Sub}} = 580^\circ\text{C}$, il est observé que CGI reste constant pour $T_{\text{Cu}} = 1350^\circ\text{C}$ (Tableau 4). Par conséquent l'augmentation de la température du substrat ne conduit plus à la perte d'indium.

En revanche, en diminuant T_{Cu} de 1350°C à 1280°C , il est observé que CGI diffère pour les deux températures de substrat. À $T_{\text{Sub}} = 580^\circ\text{C}$, le CGI est plus élevé ce qui indique que le cuivre aide à maintenir l'indium dans le film. Dans tous les cas, le GGI est toujours relativement constant ($\text{GGI} \approx 0,3$).

| $T_{\text{Sub}} (^\circ\text{C})$ | $T_{\text{Cu}} (^\circ\text{C})$ | $\frac{\varphi_{\text{Cu}}}{\varphi_{\text{Ga}} + \varphi_{\text{In}}}$ | $\text{CGI} = \frac{\%_{\text{Cu}}}{\%_{\text{Ga}} + \%_{\text{In}}}$ | $\text{GGI} = \frac{\%_{\text{Ga}}}{\%_{\text{Ga}} + \%_{\text{In}}}$ |
|-----------------------------------|----------------------------------|---|---|---|
| 500 | 1350 | 0,92 | 0,62 | 0,24 |
| | 1280 | 0,50 | 0,13 | 0,24 |
| 580 | 1350 | 0,92 | 0,61 | 0,27 |
| | 1280 | 0,50 | 0,27 | 0,36 |

Tableau 4 : Compositions des différentes couches minces obtenues en fonction de la température de la source de cuivre appliquée et la température du substrat pour $T_s = 160^\circ\text{C}$

La comparaison des morphologies des couches synthétisées aux différentes températures de substrat (Figure 6) met en évidence que les grains sont plus compacts, plus gros, à haute température qu'à plus basse température.

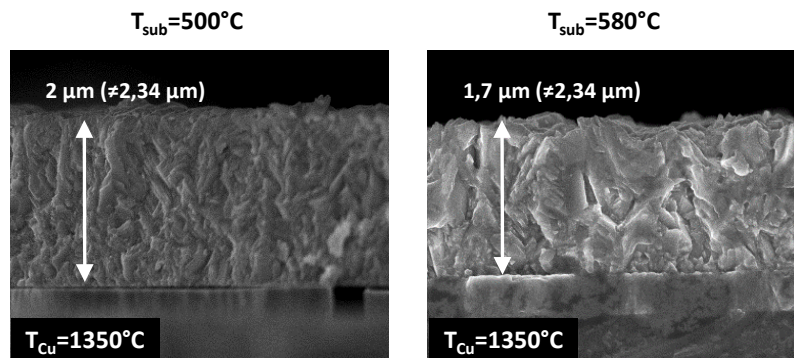


Figure 6 : Images MEB des coupes transverses pour des échantillons réalisés avec différentes températures de substrat et en gardant tous les autres paramètres constants ($T_s = 160^\circ\text{C}$). Les épaisseurs mesurées sont proches de celles calculées à partir des flux des éléments

Les couches sont cependant trop pauvres en cuivre pour former la phase chalcopryrite. Sur les diagrammes DRX des couches présentés en Figure 7, les pics très larges sont caractéristiques d'une mauvaise cristallisation, et à $T_{\text{Sub}} = 580^\circ\text{C}$ des pics d'une phase (potentiellement $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) autre que la chalcopryrite sont visibles. La mauvaise cristallisation vient du fait que les couches sont trop pauvres en cuivre et un mélange est possible entre des phases lamellaires décrites au Chapitre 3.

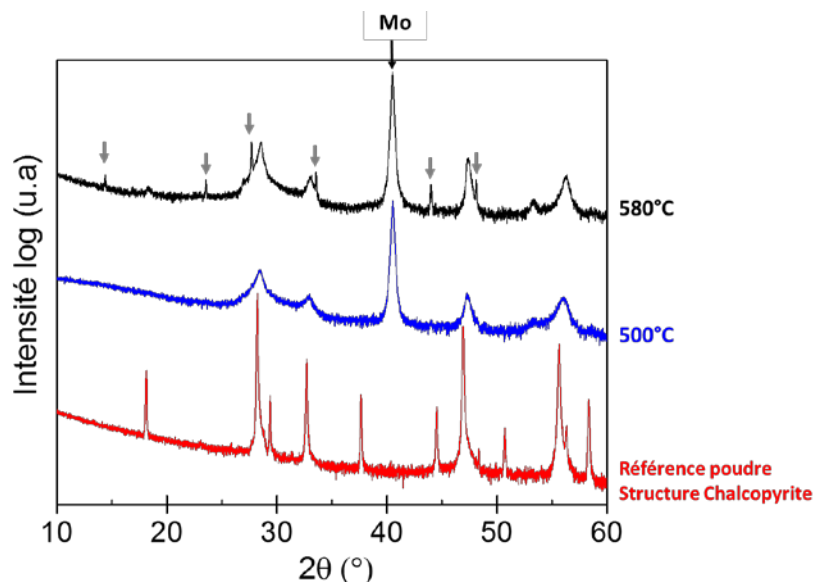


Figure 7 : Diagrammes de diffraction de rayons X en échelle logarithmique des couches minces ($T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ et $T_s = 120^\circ\text{C}$) et de la poudre de référence de même composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$

Il est délicat d'augmenter le flux de cuivre plus qu'il ne l'est à cause de la résistance de la source qui ne supporterait pas des températures plus hautes que 1400°C . Avec ces paramètres, il n'est donc pas possible d'obtenir une couche de la composition désirée mais à haute température et haute pression en soufre la morphologie des couches est plus intéressante : les grains sont plus gros et plus compacts. Par la suite, plutôt que de continuer l'augmentation du flux de cuivre en chauffant la source de cuivre au risque de l'endommager, le choix a été fait de diminuer les flux d'indium et gallium de façon à garder un $\text{GGI} = 0,30$ mais d'approcher une composition plus proche de la stœchiométrie en cuivre.

1.4. Optimisation des flux des métaux

Les conditions choisies pour la suite ont donc été une température de substrat à $T_{\text{Sub}} = 580^\circ\text{C}$ et un flux de soufre plus élevée $T_s = 160^\circ\text{C}$. Par rapport aux séries précédentes, les flux d'indium et gallium ont été diminués respectivement de $T_{\text{In}} = 1000^\circ\text{C}$ à $T_{\text{In}} = 960^\circ\text{C}$ et $T_{\text{Ga}} = 1070^\circ\text{C}$ ($T_{\text{Ga}} = 1040^\circ\text{C}$). L'ensemble des paramètres utilisés pour l'obtention d'une nouvelle couche sont donnés dans le Tableau 5.

| | |
|--|--|
| <i>Pression dans le bâti</i> | $P \approx 1.10^{-5} \text{ mbar}$ |
| <i>Durée d'un dépôt</i> | $t = 1 \text{ h}$ |
| <i>Température du substrat</i> | $T_{\text{sub}} = 580^{\circ}\text{C}$ |
| <i>Température de la source de cuivre</i> | $T_{\text{Cu}} = 1350^{\circ}\text{C}$ |
| <i>Température de la source d'indium</i> | $T_{\text{In}} = 960^{\circ}\text{C}$ |
| <i>Température de la source de gallium</i> | $T_{\text{Ga}} = 1040^{\circ}\text{C}$ |
| <i>Température de la source de soufre</i> | $T_{\text{S}} = 160^{\circ}\text{C}$ |

Tableau 5 : Paramètres de dépôts optimisés pour une composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}\text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$ et une épaisseur visée $e \approx 2 \mu\text{m}$

Avec ces nouveaux paramètres, la couche obtenue est nettement plus riche en cuivre. Les rapports des métaux déterminés sont : CGI = 1,14 et GGI = 0,21 correspondant à un film sur-stœchiométrique en cuivre. Cette composition conduit à une couche beaucoup mieux cristallisée. La qualité de la cristallisation est tout d'abord visible sur le diagramme de diffraction présenté en Figure 8 : les pics de la phase chalcopyrite sont plus fins et plus intenses que ceux des diagrammes présentés précédemment avec des compositions sous-stœchiométriques en cuivre. Néanmoins, l'excès de cuivre conduit à la formation de sulfures de cuivre donc les pics sont également visibles sur le diagramme.

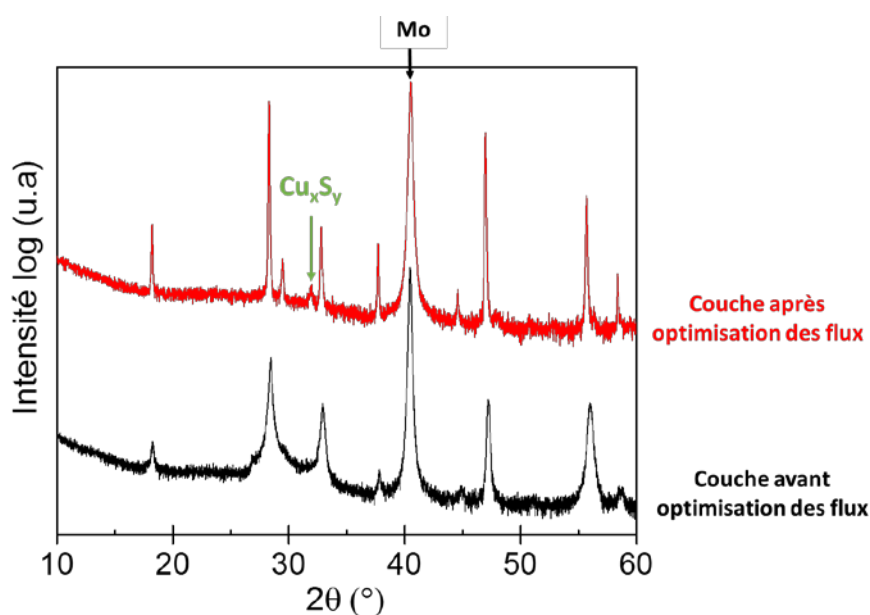


Figure 8 : Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X en échelle logarithmique de la couche mince et de la poudre de référence de même composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}\text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$

La morphologie de la couche a également été améliorée et les grains sont maintenant plus gros et plus compacts (Figure 9).

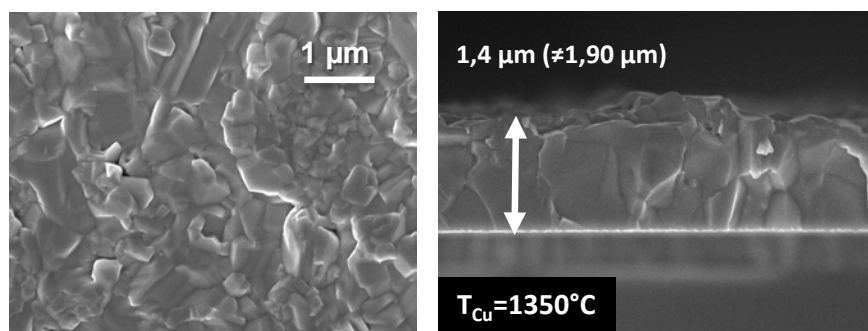


Figure 9 : Images MEB de la surface et de la coupe transverse pour la couche synthétisée avec les paramètres optimisés

La diminution des flux d'In et de Ga permet d'augmenter le rapport du flux de cuivre sur celui des autres métaux et donc de faire varier la composition des couches plus largement autour de la phase CIGS stœchiométrique à l'inverse des conditions précédentes. Ces nouveaux paramètres de synthèse permettent ainsi l'obtention de couches bien cristallisées riches ou pauvres en cuivre. Les températures $T_{In} = 960^{\circ}\text{C}$ et $T_{Ga} = 1040^{\circ}\text{C}$ seront donc conservées pour la suite de l'étude.

1.5. Influence du sodium sur la cristallisation

Le sodium provenant du substrat en verre peut diffuser lors du dépôt jusque dans l'absorbeur et influencer la cristallisation. Il est connu que le sodium augmente la conductivité de type p (densité de trous) et son ajout peut être volontaire pour, par exemple, palier la mauvaise cristallisation d'une couche dans des conditions pauvres en cuivre en ajoutant du NaF⁶, ou involontaire car provenant du substrat en verre sodo-calcique et dépendant des conditions de dépôt : la température du substrat, le temps de dépôt, le flux de soufre, la présence d'une phase Cu_xS_y sont des paramètres qui peuvent jouer sur la diffusion et le gradient de Na.^{7,8}

Sur les échantillons déposés en une étape, c'est surtout la température du substrat qui peut influencer sur le gradient de sodium dans la couche. En effet les mesures GDOES données en Figure 10 montrent deux profils différents pour les échantillons déposés à 580°C ou 500°C . Il n'est pas possible par notre méthode de quantifier le sodium et les allures des spectres sont juste qualitatives. À plus haute température, les échantillons semblent contenir plus de sodium à la fois en surface (début de l'acquisition) et au contact arrière (fin de l'acquisition), le taux augmentant graduellement au sein de la couche CIGS. La diffusion du sodium peut être favorisée par une température plus importante. À noter que les couches sont également d'épaisseurs différentes et que les temps d'acquisition sont plus longs pour les échantillons à $T_{Sub} = 500^{\circ}\text{C}$ car ils sont plus épais.

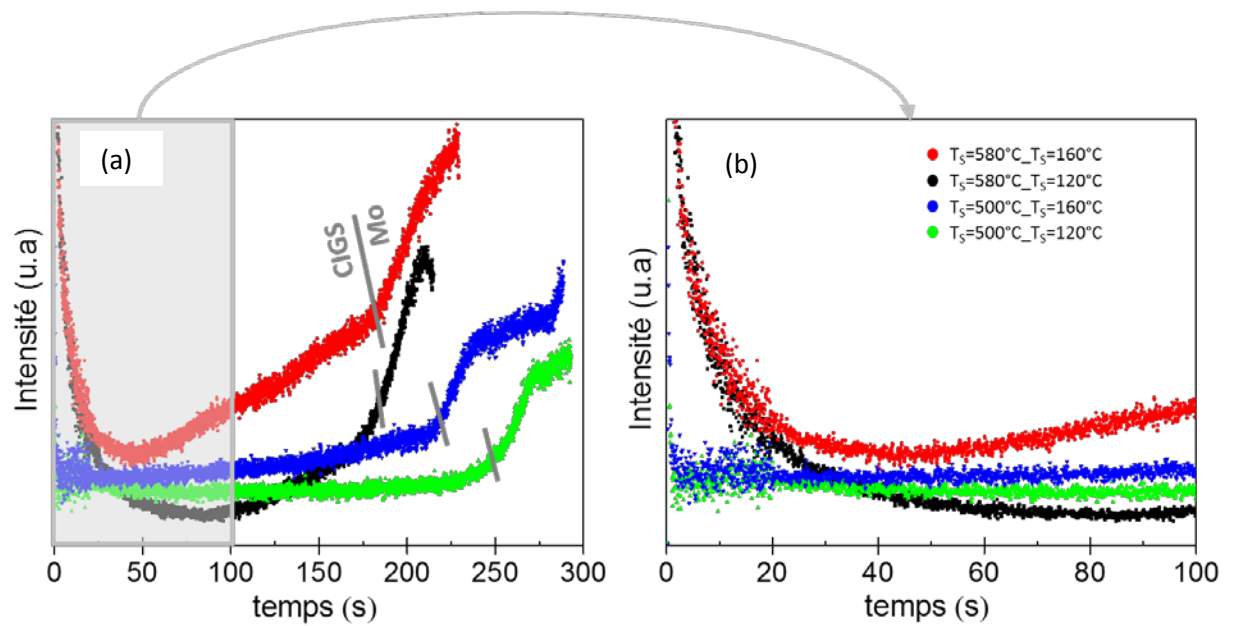


Figure 10 : Profil GDOES du sodium suivant l'épaisseur de quatre couches minces déposées à différentes températures de substrat et différentes températures de la source de soufre en a) sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche et en b) un agrandissement du profil GDOES sur les 100 premières secondes de l'abrasion

Sans preuve complémentaire, il est juste envisageable que le sodium joue également un rôle sur la meilleure cristallisation de la couche.

1.6. Conclusions sur l'influence des paramètres

Cette étude a permis de choisir les paramètres à utiliser pour des dépôts de couches minces. Modifier les flux des sources métalliques n'est pas la seule action qui influe sur la composition des couches, il faut prendre en compte la température du substrat et la pression en soufre dans le bâti, comme illustré sur la Figure 11 sur laquelle sont tracés les rapports CGI et GGI en fonction du flux de cuivre, de la température du substrat et de la température de la source de soufre. À température plus basse $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$, les compositions déterminées par EDX sont proches de celles visées. À une température plus haute $T_{\text{Sub}} = 580^\circ\text{C}$, l'évaporation de InS entraîne une modification de la composition finale.

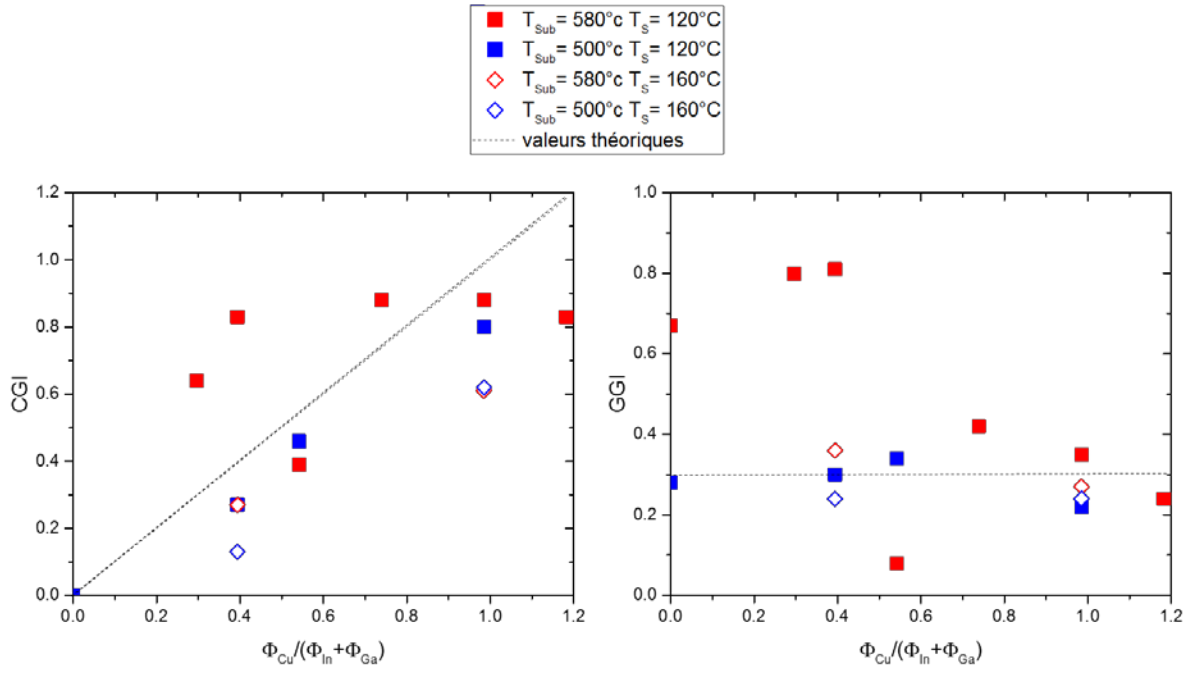


Figure 11 : Rapports CGI et GGI en fonction du rapport des flux atomiques $\Phi_{Cu}/(\Phi_{In} + \Phi_{Ga})$ comparés aux valeurs visées selon la température du substrat ($T_{Sub} = 500$ ou 580°C) et la température de la source de soufre ($T_S = 120^\circ\text{C}$ et 160°C)

Il faut se rappeler que les compositions déterminées par EDX sont des moyennes pour toute l'épaisseur de la couche et ne révèlent pas les mélanges de phases. Les diagrammes de diffraction des rayons X et les images en microscopie à balayage des tranches des échantillons ont permis de mettre en évidence les couches homogènes ou non. Finalement les paramètres qui ont permis d'obtenir la couche la plus homogène, la mieux cristallisée et avec la morphologie la plus compacte possible, et qui sont décrits dans le Tableau 5, servent de point de départ à l'optimisation du procédé décrit au paragraphe 2. Par la suite, plusieurs procédés de dépôts sont étudiés dans le but d'améliorer les propriétés opto-électroniques de l'absorbeur.

2. Réalisation de procédés multi-étapes pour l'amélioration des performances photovoltaïques

Dans la littérature, il est rapporté qu'un excès de cuivre lors du dépôt permet d'améliorer la cristallinité d'une couche. Cependant, cet excès de cuivre mène à la formation de sulfures de cuivre qui sont conducteurs et qui entraînent des pertes de performances de la cellule solaire. Ces binaires ont tendance à migrer vers la surface et peuvent être consommés par un traitement chimique dans un bain avec du KCN. Pour éviter la formation de ces sulfures, plusieurs procédés de dépôts ont été imaginés. En ce qui concerne la co-évaporation de composés à base de soufre CIGS, l'équipe de Kaigawa a beaucoup travaillé sur l'optimisation d'un procédé de co-évaporation. L'équipe a rapidement abandonné le dépôt en une étape car il était peu reproductible dans leurs conditions et menait à des cellules avec un Fill Factor (FF) faible. Ils ont alors comparé différents procédés en 2 étapes dont le meilleur était de déposer In-Ga-S (In : Ga = 0,9 : 0,1) sur un substrat à 250°C dans une première étape puis Cu-S dans une deuxième étape en augmentant la température du substrat à 500°C.⁹ Enfin, ils ont confronté le dépôt en 2 étapes avec un dépôt en 3 étapes en ajoutant une troisième étape lors de laquelle In-Ga-S est évaporé sur un substrat toujours à 500°C.^{7,10} Finalement, les couches minces réalisées par le procédé en 2 étapes ont moins de défauts et des grains plus réguliers et leur meilleur résultat est obtenu avec ce procédé avec un record à 12,3% pour un gap de 1,5 eV.⁹

Une comparaison de couches minces déposées en une ou plusieurs étapes est donnée dans cette partie du chapitre.

2.1. Dépôts en 1 étape : conditions pauvres ou riches en cuivre

En gardant les paramètres définis au paragraphe précédent constants, et en ne modifiant que le flux de cuivre, la composition en cuivre (CGI) des couches peut être modulée pour une teneur en gallium (GGI) constante. Ainsi, l'effet seul du CGI sur la morphologie et sur les propriétés de la couche peut être étudié. Sur les images MEB en Figure 12, trois échantillons différents sont ainsi comparés, l'un sous-stœchiométrique CGI = 0,89 ($T_{Cu} = 1325^{\circ}C$), le second stœchiométrique CGI = 1,03 ($T_{Cu} = 1335^{\circ}C$) et le troisième sur-stœchiométrique CGI = 1,21 ($T_{Cu} = 1340^{\circ}C$). Tout d'abord, comme déjà discuté, l'augmentation du cuivre dans la couche conduit à la formation de grains plus gros et plus compacts comme le montrent les images obtenues au MEB.

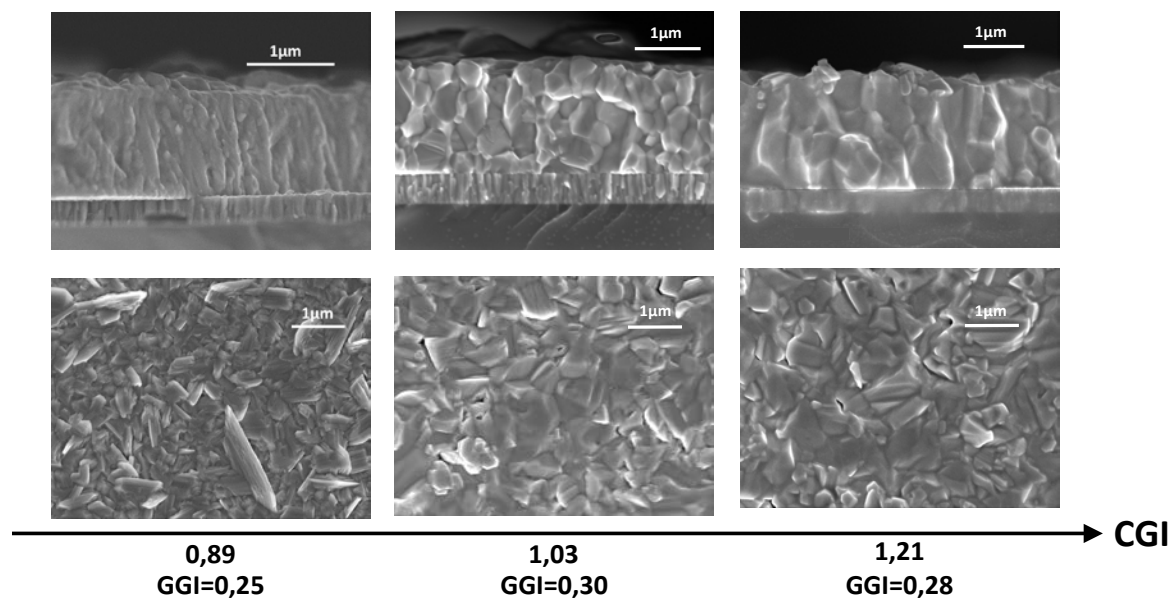


Figure 12 : Images MEB des coupes transverses et des surfaces de trois couches en fonction de leurs compositions en cuivre pour un rapport GGI constant

Des analyses par GDOES ont été réalisées pour déterminer l'évolution de la composition dans l'épaisseur des différentes couches. Sur ces profils, l'interface entre les couches de CIGS et Mo est déterminée par l'augmentation abrupte de la teneur en Mo. Sur la Figure 13, deux profils de composition sont caractéristiques :

- pour une couche pauvre en cuivre, la concentration du cuivre est constante dans l'épaisseur avec une légère diminution à la surface
- pour une couche riche en cuivre, la concentration du cuivre est plus élevée à la surface ce qui confirme la présence de sulfures de cuivre

Pour l'ensemble des couches déposées en une étape dans ces conditions, la composition est considéré comme homogène dans l'épaisseur globale, et seulement différente à la surface.

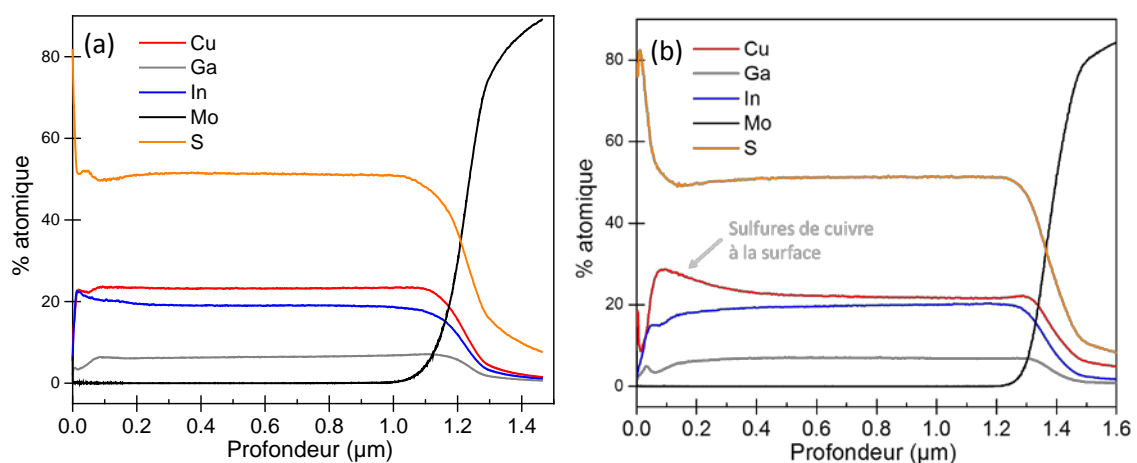


Figure 13 : Profils GDOES d'une couche pauvre en cuivre (a) et riche en cuivre (b)

Les couches sur-stœchiométriques en cuivre ont donc une meilleure morphologie, mais l'excès de cuivre conduit également à la formation de sulfures de cuivre visibles également sur les diagrammes DRX (Figure 14). En comparaison, les diagrammes des couches pauvres en cuivre présentent des pics plus larges, avec la présence à gauche du pic 112 d'une marche liée aux défauts d'empilement.

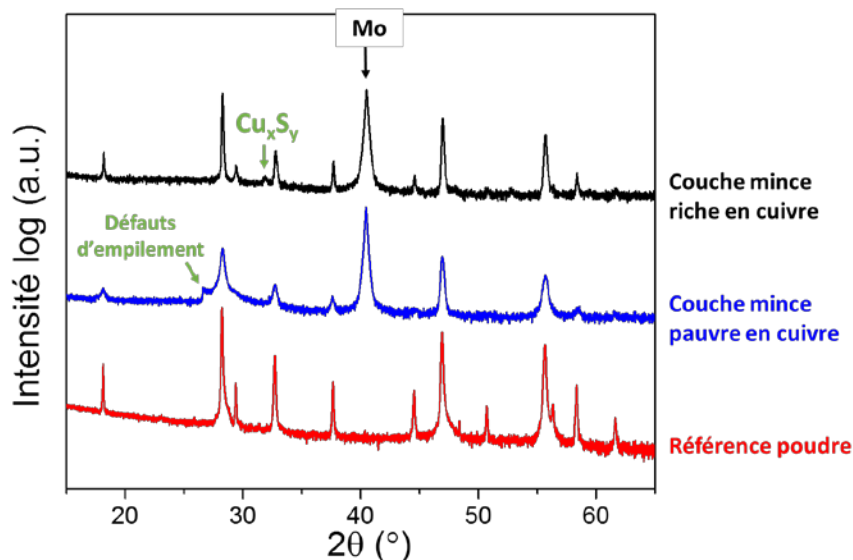


Figure 14 : Diagrammes de diffraction de rayons X en échelle logarithmique d'une couche mince riche et d'une couche mince pauvre en cuivre comparés à la poudre de référence de même composition visée $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$

À partir de ces dépôts, des cellules photovoltaïques sont réalisées en complétant l'empilement par une fenêtre avant $\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ (voir Chapitre 2). Les caractéristiques $J(V)$ de cellules réalisées avec les différents types d'absorbeurs sont présentées en Figure 15. Le meilleur rendement de $\eta = 4,05\%$ est obtenue avec l'absorbeur stœchiométrique contre $\eta = 3,75\%$ pour l'absorbeur riche en cuivre et $\eta = 2,65\%$ pour l'absorbeur pauvre en cuivre. La couche stœchiométrique, présentant une bonne morphologie et peu de sulfures de cuivre donne donc des résultats très intéressants. Dans des conditions pauvres en cuivre, les couches formées n'ont donc pas la morphologie désirée et présentent trop de défauts pour de bonnes performances photovoltaïques avec un J_{SC} et un V_{OC} faibles. La tension de circuit ouvert V_{OC} est également faible pour la couche riche en cuivre bien que le courant soit le meilleur, ce qui doit être dû à la présence de sulfures de cuivre et donc de courts-circuits. En les éliminant, la tension doit pouvoir être améliorée.

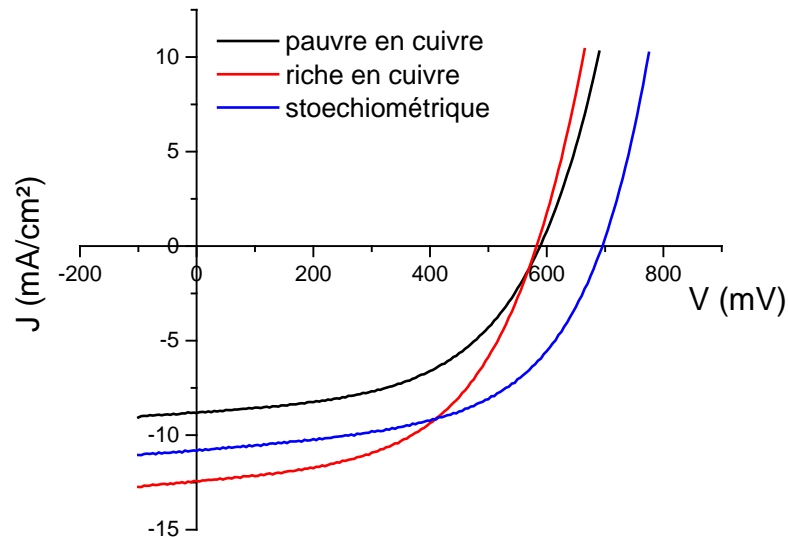


Figure 15 : Caractéristiques J-V de trois cellules réalisées avec différents absorbeurs de différentes compositions en cuivre

Dans la littérature, plusieurs explications sont données quant à la meilleure cristallisation dans des conditions avec un excès de cuivre : une croissance des grains en passant par une phase liquide de Cu_xS_y ou une croissance par migration des joints de grains.¹¹⁻¹³

Pour consommer les sulfures de cuivre à la surface, les couches sont plongées dans une solution KCN à 0,05 M pendant 5 min. Après ce traitement, les traces de sulfures de cuivre disparaissent des diagrammes de diffraction (Figure 16).

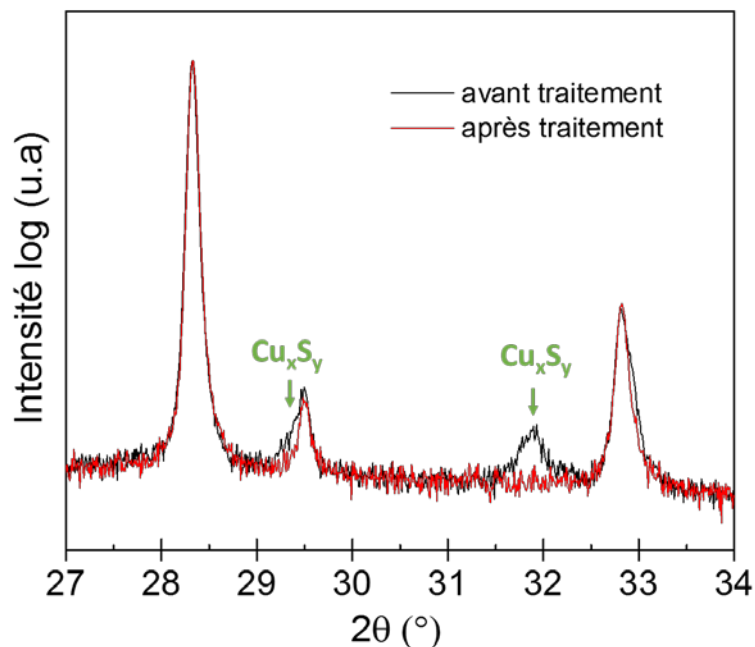


Figure 16 : Diagrammes de diffraction de rayons X en échelle logarithmique d'une couche mince riche en cuivre avant et après traitement KCN

Cependant, ce traitement, en enlevant les sulfures de cuivre, laissent des trous à la surface de l'absorbeur. De plus, il n'agit qu'en surface, et il pourrait rester du Cu_xS_y en petite quantité, aux joints de grains par exemple.

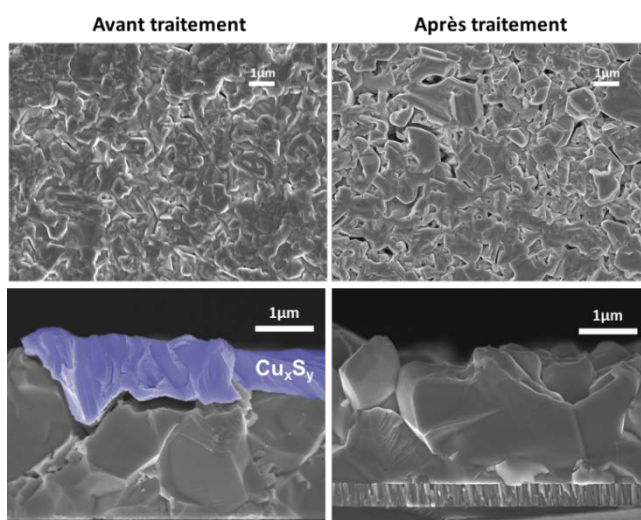


Figure 17 : Comparaison de la morphologie des couches riches en cuivre avant et après traitement KCN.
En bleu : amas de sulfures de cuivre à la surface

Pour éviter cette étape de traitement, tout en gardant les bénéfices d'une croissance dans des conditions riches en cuivre, un procédé en 2 étapes a été expérimenté avec un appauvrissement de la couche à la fin du procédé soit après la formation de gros grains.

2.2. Dépôts en 2 étapes

Pour appauvrir la couche mince en cuivre, une étape est ajoutée à la fin du procédé pendant laquelle le flux de cuivre est arrêté tel qu'illustré sur la Figure 2. Les flux d'In et Ga sont inchangés tout au long du dépôt et le flux de cuivre est sur-stœchiométrique. La durée totale de dépôt est toujours 1 h : la première étape dure alors 50 min et la deuxième étape 10 min.

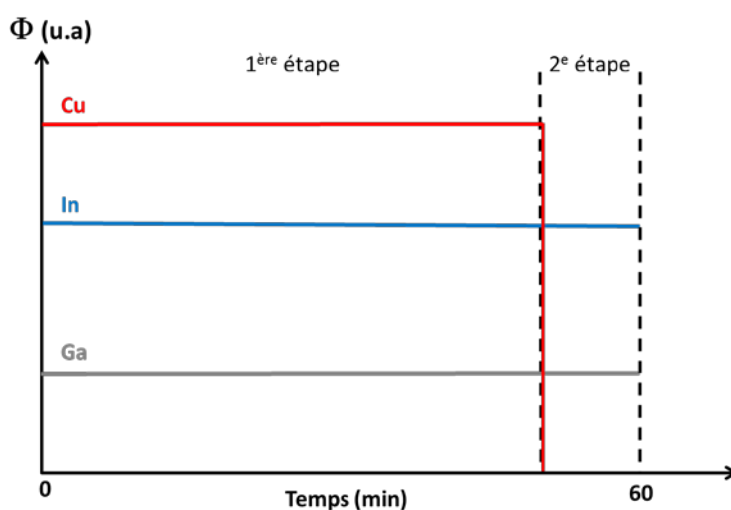


Figure 18 : Procédé de dépôt en 2 étapes

À la fin du dépôt, les couches ne sont pas de couleurs grises comme attendu mais très bleues, qui est la couleur du sulfure de cuivre.



Figure 19 : Photo de couches grises pauvres en cuivre et bleue riche en cuivre (recouverte de sulfures de cuivre)

Les résultats des analyses EDX réunies en Tableau 6 montrent que pour un même flux de cuivre, le CGI est plus important dans le cas d'un dépôt avec un procédé en deux étapes que celui d'un procédé en une étape, ce qui est contre-intuitif puisque moins de cuivre est apporté dans le deuxième cas. En fait, le sulfure de cuivre qui peut être présent dans le bulk va migrer à la surface au cours de la deuxième étape, de façon plus importante que lors d'un dépôt en une étape où le temps de migration est réduit. L'analyse par EDX étant plus sensible aux premiers nm de la couche, le cuivre va être surestimé ce qui conduit à un rapport CGI plus élevé. Après traitement KCN, toutes les couches ont des compositions similaires. Les analyses GDOES ont montré encore une fois une homogénéité dans l'épaisseur.

| | | | Avant KCN | | Après KCN | |
|---------------|--|----------|---|---|---|---|
| T_{Cu} (°C) | $\frac{\varphi_{Cu}}{\varphi_{Ga} + \varphi_{In}}$ | | $CGI = \frac{\%_{Cu}}{\%_{Ga} + \%_{In}}$ | $GGI = \frac{\%_{Ga}}{\%_{Ga} + \%_{In}}$ | $CGI = \frac{\%_{Cu}}{\%_{Ga} + \%_{In}}$ | $GGI = \frac{\%_{Ga}}{\%_{Ga} + \%_{In}}$ |
| 1340 | 1,06 | 1 étape | 1,21 | 0,28 | 0,98 | 0,29 |
| | | 2 étapes | 1,33 | 0,28 | 0,95 | 0,30 |
| 1350 | 1,19 | 1 étape | 1,30 | 0,27 | 0,96 | 0,28 |
| | | 2 étapes | 1,55 | 0,25 | 0,98 | 0,27 |

Tableau 6 : Compositions des différentes couches minces obtenues en fonction de la température de la source de cuivre par un procédé en une ou deux étapes, avant et après un traitement KCN

En comparant les résultats sur les performances photovoltaïques des cellules réalisées à partir des absorbeurs déposés en 1 ou 2 étapes, les résultats sont meilleurs pour un procédé en 2 étapes sans un trop grand excès de cuivre. Pour exemple, les spectres EQE de trois cellules de même architecture avec des absorbeurs sont montrés sur la Figure 20. Ils sont réalisés :

- en une étape avec $T_{Cu} = 1340^{\circ}\text{C}$
- en deux étapes avec $T_{Cu} = 1340^{\circ}\text{C}$
- en deux étapes avec $T_{Cu} = 1350^{\circ}\text{C}$

Le rendement quantique est plus élevé pour la couche réalisées en 2 étapes à $T_{Cu} = 1340^{\circ}\text{C}$ et atteint 75 % à 520 nm. Dans le cas de ce film, il y a moins de recombinaisons aux interfaces et la

longueur de diffusion semble plus grande que dans les autres cas. Théoriquement, cette couche est la moins excédentaire en cuivre de la série. Vers 400 nm, le rendement quantique assez bas est dû à l'absorption du CdS. D'autre part, pour toutes les couches, le gap peut être déterminé pour une valeur autour de 730 nm

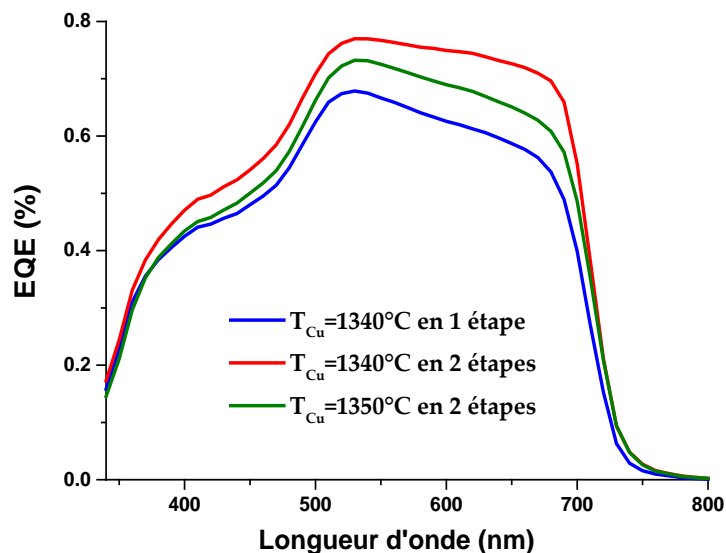


Figure 20 : Spectres EQE de trois cellules réalisées avec des absorbeurs déposés en 1 ou 2 étapes dans des conditions riches en cuivre

Les caractéristiques de la meilleure cellule obtenue pour l'absorbeur déposé en deux étapes avec $T_{Cu} = 1340^{\circ}C$ sont données en Figure 21.

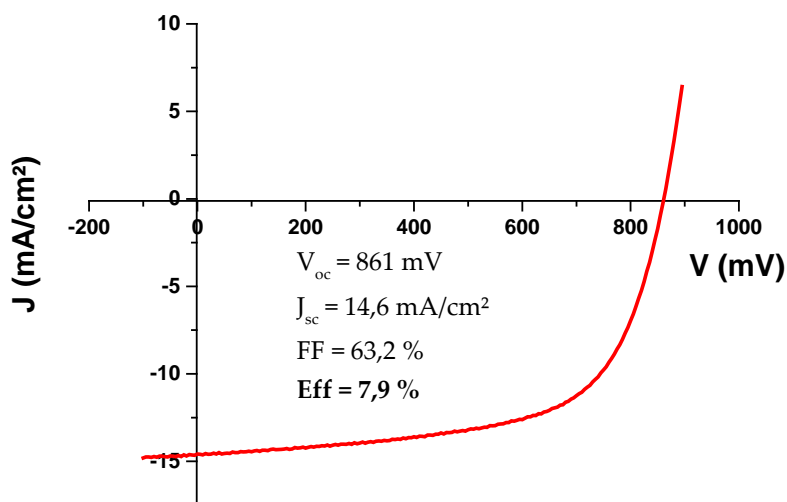


Figure 21 : Caractéristiques J-V de la meilleure cellule obtenue avec un procédé 2 étapes à $T_{Cu} = 1340^{\circ}C$

Cependant, le Fill Factor FF et la tension restent faibles. La supposition est faite qu'il reste peut-être toujours des sulfures de cuivre dans l'épaisseur. Une couche réalisée en deux étapes ($T_{Cu} = 1340^{\circ}C$) a été analysée par XPS sur ses différentes surfaces. Différents états de surface ont été préparés :

- La surface déposée telle quelle avant traitement KCN
- La surface après traitement KCN
- La surface du contact arrière après décollement de la couche par lift-off

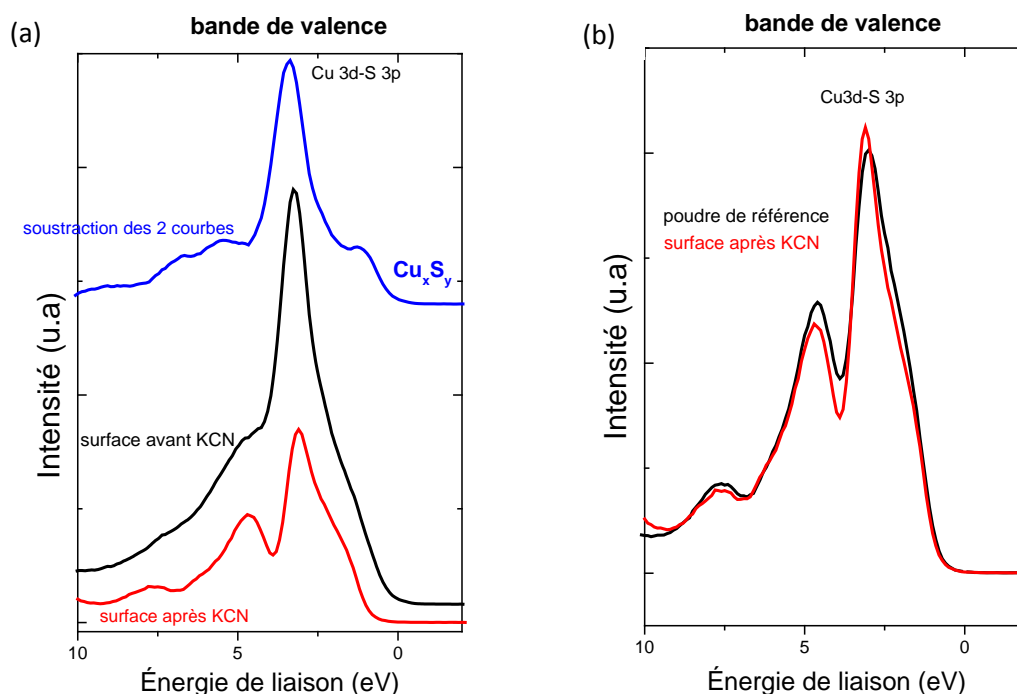


Figure 22 : Spectre XPS d'une couche mince réalisée en 2 étapes à $T_{Cu} = 1340^{\circ}C$ (a) avant et après traitement KCN (b) comparé à celui de la poudre de référence de composition $Cu_{1,00}In_{0,69}Ga_{0,30}S_{2,00}$

La bande de valence dans les composés CIGS correspond à l'hybridation des orbitales Cu 3d et S 3p avec un haut de bande de valence à 0,7 eV. La soustraction des spectres avant et après le traitement KCN correspond à la bande de valence d'un sulfure de cuivre¹⁴ (Figure 22 (a)), confirmant sa présence à la surface après dépôt. Après traitement KCN, la forme et l'intensité de la bande de valence sont très proches de celles de la poudre de composition $Cu_{1,00}In_{0,69}Ga_{0,30}S_{2,00}$ (Figure 22 (b)). Le traitement KCN permet donc bien l'élimination du sulfure de cuivre pour obtenir une couche proche de la stœchiométrie. Les spectres XPS des autres poudres stœchiométriques de référence sont donnés en Annexe 2. La bande de valence du contact arrière est quant à elle plus intense que pour une composition stœchiométrique (Figure 23) indiquant une plus grande quantité de cuivre. Il y aurait donc un excès de cuivre à l'arrière de la couche, ce qui n'est pas souhaitable.

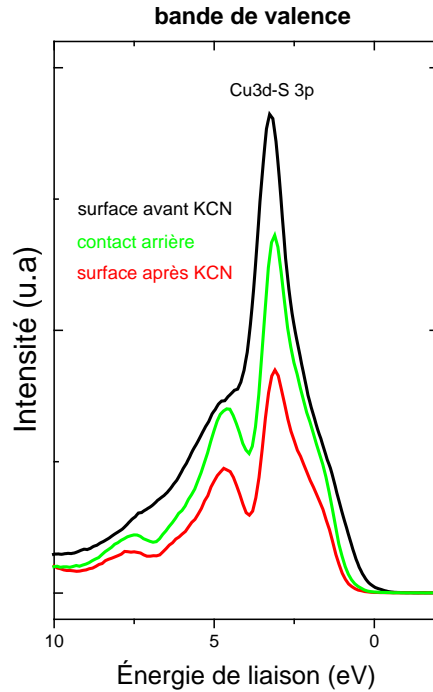


Figure 23 : Spectre XPS des surfaces d'une couche mince réalisée en 2 étapes à $T_{Cu} = 1340^{\circ}C$

Pour éliminer cet excès de cuivre à l'arrière, deux options se présentent : éviter d'être en excès de cuivre au début du procédé pour ne pas en retrouver au contact arrière (procédé en 3 étapes) ou allonger la deuxième étape pour laisser plus de temps aux sulfures de cuivre de migrer vers la surface.

Il est possible de suivre la composition de la couche en fonction de la puissance de chauffe apportée au substrat (Figure 24) et ainsi contrôler la durée d'une deuxième étape. En effet, la présence de sulfures de cuivre va augmenter l'émissivité de la couche qui aura donc besoin d'être chauffée avec une plus grande puissance pour être à la même température.

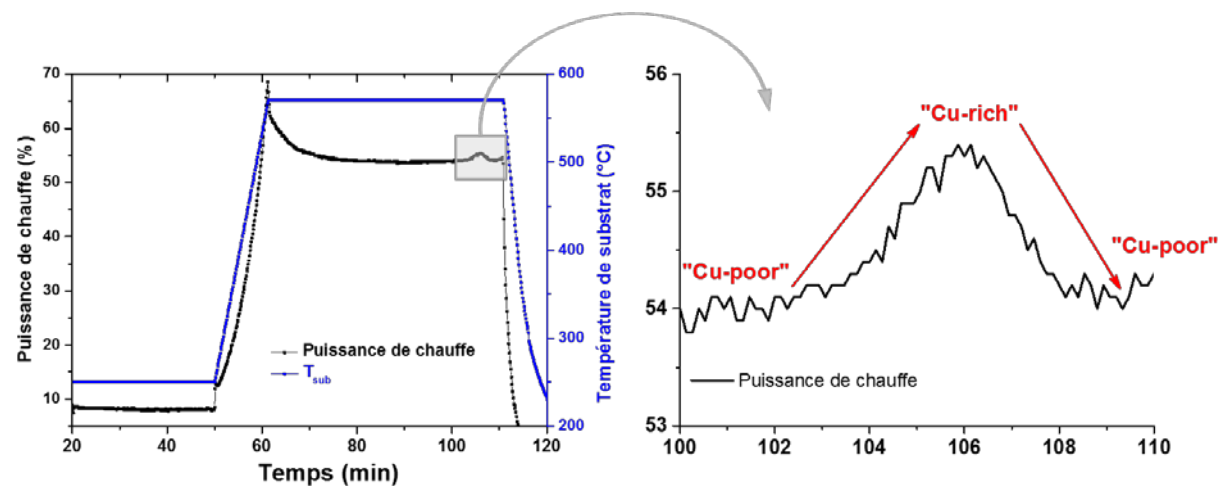


Figure 24 : Puissance de chauffe des lampes pour une température de consigne en fonction du temps de dépôt

2.3. Dépôts en 3 étapes

Pour éviter l'accumulation de Cu_xS_y proche du contact arrière de la couche, le flux de cuivre est nul durant la première étape du procédé. Les flux d'indium et gallium sont les mêmes que précédemment et il se forme ainsi des composés de type $(\text{In,Ga})_2\text{S}_3$. Pour cette étape qui dure 30 min, la température du substrat est abaissée pour éviter une réévaporation de l'indium. Puis le flux de cuivre seul est ouvert dans une deuxième étape pendant 40 min jusqu'à former des composés quaternaires riches en cuivre. Et enfin, le procédé se termine par une troisième étape de 10 min sans cuivre pour réduire les binaires de Cu_xS_y en excès dans le film. Ce procédé est illustré en Figure 25. Ce procédé étant plus long que les précédents, l'épaisseur de la couche attendue est supérieur à $2\text{ }\mu\text{m}$.

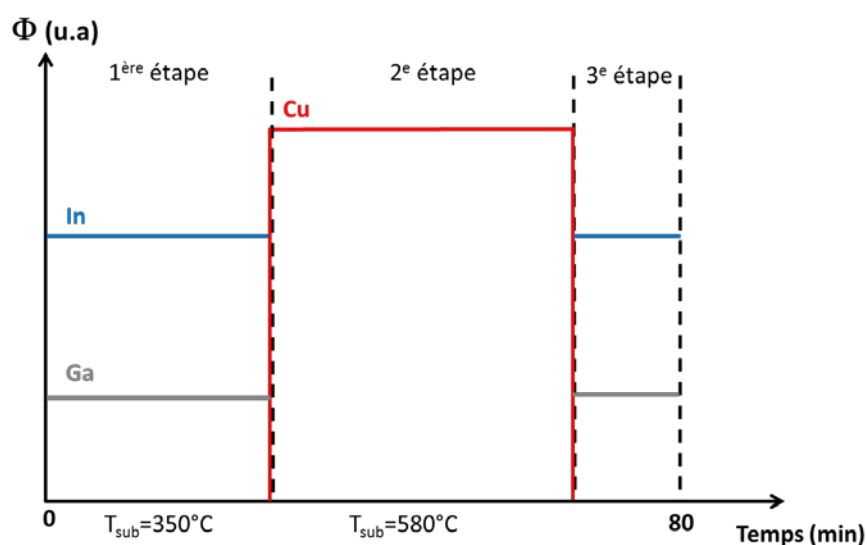


Figure 25 : Procédé de dépôt en 3 étapes

La meilleure cellule obtenue par ce procédé donne les plus hauts résultats de notre étude. Le courant a pu être amélioré de $15,9$ à $17,1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en remplaçant la fenêtre avant, qui est classiquement du ZnO , par du ZnMgO et par l'ajout d'une couche anti-reflet (Figure 26). Il a en effet été montré que ZnMgO serait plus adapté pour des absorbeurs à grand gap.^{1,15,16} Cette fois-ci, le rendement EQE est plus important aux petites longueurs d'onde ($\sim 400\text{ nm}$) qu'avec la couche de CdS seule qui absorbe plus dans cette région.

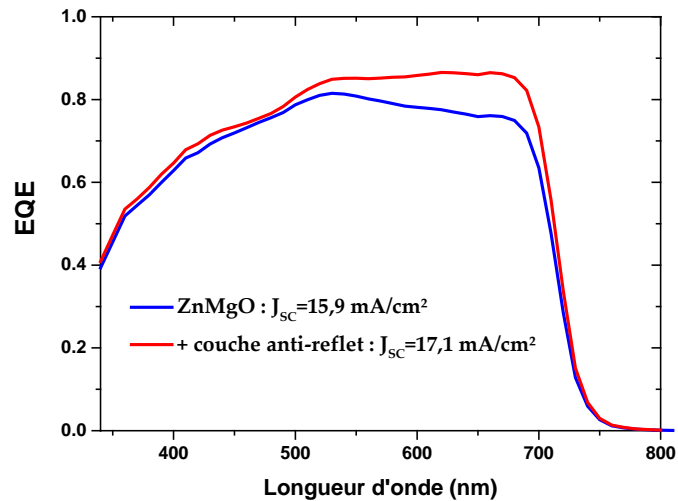


Figure 26 : Spectre EQE sans et avec une couche anti-reflet

Le gap est déterminé à partir du spectre EQE. Il atteint 1,7 eV en accord avec la composition de la chalcopyrite CIGS (Figure 27). Ainsi le gap est idéal pour une application en cellule tandem, associé avec une cellule à base de silicium.

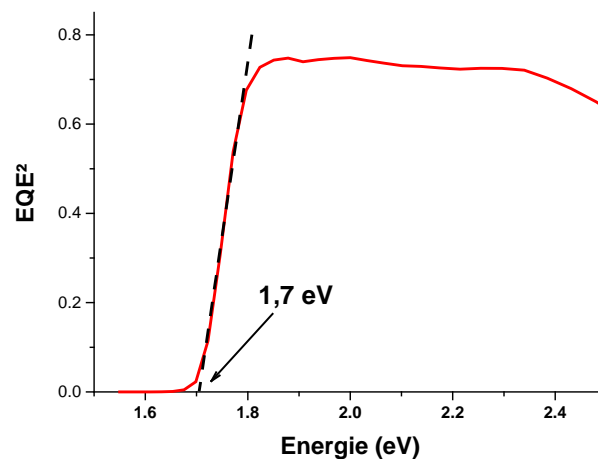


Figure 27 : Détermination du gap à partir du spectre EQE de l'absorbeur déposé en 3 étapes

La morphologie de la couche est toujours satisfaisante avec des très gros grains (Figure 28).

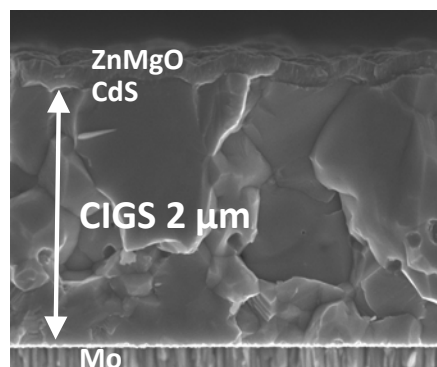


Figure 28 : Image MEB d'une coupe transverse de la cellule réalisée avec l'absorbeur déposée en 3 étapes

Pour cette cellule, le plus haut rendement de 10,3% est atteint (Figure 25). L'ensemble des paramètres de la cellule J_{sc} , FF et un V_{oc} sont nettement améliorés par rapport à la cellule réalisée en 2 étapes.

Ce résultat est à comparer à l'état de l'art et au résultat de l'équipe de Kaigawa qui présentait les caractéristiques suivantes : $\eta = 10,1\%$, $J_{sc} = 16,2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 895 \text{ mV}$ et $FF = 70\%$.⁹

Les performances restent encore faibles comparées au maximum d'efficacité théorique pour une cellule à grand gap déterminées par Shockley-Queisser comme $\eta = 28,64\%$, $J_{sc} = 22,46 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1402 \text{ mV}$ et $FF = 91\%$.¹⁷

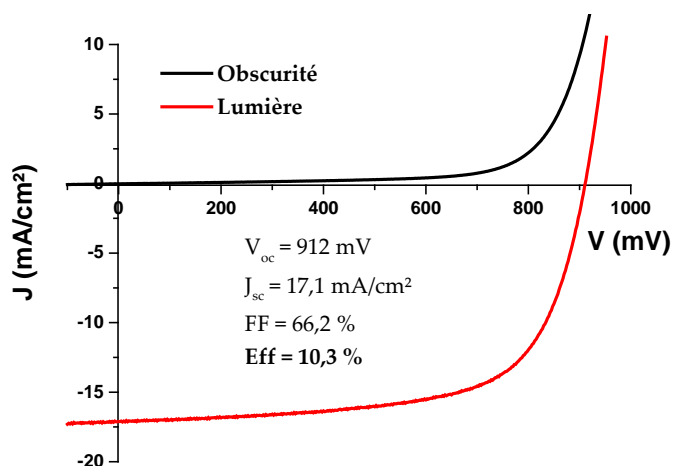


Figure 29 : Caractéristiques J-V de la meilleure cellule obtenue avec un procédé 3 étapes

Des études complémentaires pour caractériser l'absorbeur déposé en 3 étapes sont encore à faire. Par exemple une analyse GDOES, car la présence d'un gradient de gallium est probable et pourrait être une explication supplémentaire à cette hausse de rendement. Le pic 112 du diagramme DRX présenté en Figure 30 présente un épaulement à droite, ce qui pourrait être la signature d'une superposition de pics correspondant à différents paramètres de maille et donc différents teneurs en gallium.

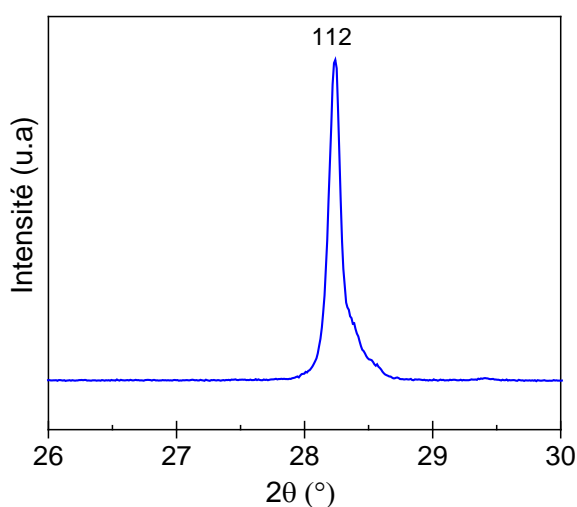


Figure 30 : Pic 112 du diagramme de diffraction de rayons X en échelle linéaire de l'absorbeur réalisé en 3 étapes

2.4. Conclusion sur le procédé de dépôt

Cette étude a confirmé l'intérêt d'un excès de cuivre lors du dépôt d'une couche mince de CIGS. Afin de minimiser la formation de sulfures de cuivre, l'ajout d'une ou deux étapes sans apport de cuivre est pertinent et permet d'améliorer les performances de la cellule finale. Le record de rendement obtenu au cours de cette étude est de 10,3 % pour un gap de 1,7 eV, donc une performance de cellule équivalente voire supérieure à celle des records rapportés dans la littérature pour un gap équivalent. Les caractéristiques optiques obtenues sont ainsi celles souhaitées pour une application de cellule tandem avec une cellule au silicium.

3. Conclusion et perspectives pour l'amélioration des cellules solaires

Des films minces CIGS sur substrat Mo/verre ont été réalisés par co-évaporation. L'étude s'est essentiellement portée sur l'effet de la composition du film CIGS et tout particulièrement sur la teneur en cuivre dans le film. Une optimisation du procédé a été réalisée méthodiquement. L'ajout d'étape pendant le dépôt a pour principal intérêt de maîtriser l'excès de Cu_xS_y tout au long du dépôt et de terminer la croissance du film CIGS avec une composition sous-stœchiométrique en cuivre afin de préserver de bonnes performances électriques.

La qualité de l'absorbeur a pu être améliorée au cours de cette étude et les rendements obtenus sont très encourageants (avec un meilleur rendement de 10,3 %) pour des cellules avec un gap de 1,7 eV. Les perspectives à ce travail sont nombreuses. D'abord, certains défauts cristallins persistent. Des essais de caractérisations des défauts par photoluminescence ont été réalisés mais n'ont pas conduit à des résultats décisifs, les informations tirées de ces essais sont tout de même données en Annexe 3.

Les défauts peuvent également être réduits en changeant de substrat de verre sodo-calcique qui d'une part n'est pas adapté aux hautes températures $> 580^\circ\text{C}$ et d'autre part n'est pas utilisable pour une application à une cellule tandem du fait de l'électrode opaque de molybdène. Changer de substrat pour un substrat silicium c-Si recouvert d'une fine couche d'un composé III-V (comme GaP) qui a des paramètres de maille proches de CIGS permettrait une croissance épitaxiale de l'absorbeur et améliorerait ainsi la microstructure et donc le transport des porteurs de charges en augmentant notamment le V_{oc} de la cellule. Cette étude fera l'objet des prochains travaux menés à l'IPVF.

Une autre piste est de changer également la couche tampon de CdS par une couche de Zn(O,S) . Cela permettrait d'une part de diminuer les pertes optiques aux plus faibles longueurs d'onde, et d'autre part un meilleur arrangement des VBM et CBM aux interfaces et ainsi améliorer à la fois le J_{sc} et le V_{oc} .

4. Références du Chapitre 5

- (1) Hiroi, H.; Iwata, Y.; Adachi, S.; Sugimoto, H.; Yamada, A. New World-Record Efficiency for Pure-Sulfide Cu(In,Ga)S₂ Thin-Film Solar Cell With Cd-Free Buffer Layer via KCN-Free Process. *IEEE J. Photovolt.* **2016**, 6 (3), 760–763.
<https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2537540>.
- (2) Mainz, R.; Simsek Sanli, E.; Stange, H.; Azulay, D.; Brunken, S.; Greiner, D.; Hajaj, S.; Heinemann, M. D.; Kaufmann, C. A.; Klaus, M.; et al. Annihilation of Structural Defects in Chalcogenide Absorber Films for High-Efficiency Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9 (5), 1818–1827. <https://doi.org/10.1039/C6EE00402D>.
- (3) Glocker, D. *Handbook of Thin Film Process Technology: 98/2 Recipes for Optical Materials*; CRC Press, 2018.
- (4) Kaigawa, R.; Wada, T.; Bakehe, S.; Klenk, R. The Effect of Sulphur Pressure on the Depth Distribution of Elements in Cu(In,Ga)S₂ Films. *Thin Solid Films* **2005**, 480–481, 71–75.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.002>.
- (5) Kaigawa, R.; Souza, D. M.; Satake, Y.; Klenk, R. Dependence of the Properties of Cu(In,Ga)S₂/Mo Films Prepared by Two-Stage Evaporation Method on Degree of Vacuum during Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, 51, 10NC17.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.51.10NC17>.
- (6) Vasekar, P. S.; Dhere, N. G. Effect of Sodium Addition on Cu-Deficient CuIn_{1-x}Ga_xS₂ Thin Film Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93 (1), 69–73.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.04.013>.
- (7) Kaigawa, R.; Wada, T.; Bakehe, S.; Klenk, R. Three-Stage Evaporation of Cu(In,Ga)S₂ Solar Cell Absorber Films without KCN Treatment and Na Control. *Thin Solid Films* **2006**, 511–512, 430–433. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.073>.
- (8) Kaigawa, R.; Satake, Y.; Ban, K.; Merdes, S.; Klenk, R. Effects of Na on the Properties of Cu(In,Ga)S₂ Solar Cells. *Thin Solid Films* **2011**, 519 (16), 5535–5538.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.02.044>.
- (9) Kaigawa, R.; Neisser, A.; Klenk, R.; Lux-Steiner, M.-C. Improved Performance of Thin Film Solar Cells Based on Cu(In,Ga)S₂. *Thin Solid Films* **2002**, 415 (1–2), 266–271.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00554-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00554-0).
- (10) Kaigawa, R.; Wada, T.; Klenk, R. The Microstructure of Cu(In,Ga)S₂ Solar Cell Absorber Films Prepared Using Three-Stage and Two-Stage Evaporation. *Thin Solid Films* **2008**, 516 (20), 7046–7050. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.073>.
- (11) Klenk, R.; Walter, T.; Schock, H.-W.; Cahen, D. A Model for the Successful Growth of Polycrystalline Films of CuInSe₂ by Multisource Physical Vacuum Evaporation. *Adv. Mater.* **1993**, 5 (2), 114–119. <https://doi.org/10.1002/adma.19930050209>.
- (12) Barreau, N.; Painchaud, T.; Couzinié-Devy, F.; Arzel, L.; Kessler, J. Recrystallization of CIGSe Layers Grown by Three-Step Processes: A Model Based on Grain Boundary Migration. *Acta Mater.* **2010**, 58 (17), 5572–5577. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.06.025>.
- (13) Rodriguez-Alvarez, H.; Barreau, N.; Kaufmann, C. A.; Weber, A.; Klaus, M.; Painchaud, T.; Schock, H.-W.; Mainz, R. Recrystallization of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Studied by X-Ray Diffraction. *Acta Mater.* **2013**, 61 (12), 4347–4353.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.006>.
- (14) Kashida, S.; Shimosaka, W.; Mori, M.; Yoshimura, D. Valence Band Photoemission Study of the Copper Chalcogenide Compounds, Cu₂S, Cu₂Se and Cu₂Te. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64 (12), 2357–2363. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00272-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00272-5).
- (15) Hiroi, H.; Iwata, Y.; Sugimoto, H.; Yamada, A. Progress Toward 1000-MV Open-Circuit Voltage on Chalcopyrite Solar Cells. *IEEE J. Photovolt.* **2016**, 6 (6), 1630–1634.
<https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2598263>.

- (16) Glatzel, Th.; Steigert, H.; Sadewasser, S.; Klenk, R.; Lux-Steiner, M. Ch. Potential Distribution of Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Solar Cell Cross-Sections Measured by Kelvin Probe Force Microscopy. *Thin Solid Films* **2005**, 480–481, 177–182.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.065>.
- (17) Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley–Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, 130, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était de développer des matériaux absorbeurs CIGS à grand gap ($\sim 1,7$ eV) pour la réalisation d'une cellule solaire de haut rendement, qui pourrait par la suite servir de cellule supérieure à une cellule tandem avec une cellule de silicium (de gap $\sim 1,1$ eV). Pour cela nous avons choisi une approche « matériau » pour comprendre les limitations des composés soufrés de façon fondamentale. L'étude s'est divisée en deux parties, une partie sur la cristallographie des composés « massifs » sous forme de poudres et de cristaux, et une partie sur le dépôt de couches minces par co-évaporation.

Un soin particulier a été apporté à la préparation des échantillons pour établir un protocole de caractérisation valide permettant la comparaison des deux types d'échantillon. La diffraction des rayons X a permis d'obtenir des informations structurales à la fois sur des poudres, des monocristaux et des couches minces. Il est possible de traiter de façon similaire les diagrammes de poudres et de couches minces, bien que ces dernières soient souvent moins bien cristallisées et orientées selon une direction préférentielle induite par le substrat et/ou les conditions de dépôt. La diffraction des RX sur monocristaux peut apporter des informations beaucoup plus précises sur la structure d'une phase. L'analyse élémentaire EDX a permis d'obtenir des compositions précises sur les échantillons massifs sous forme de sections polies et des compositions moyennes sur les couches minces permettant d'associer structure et composition avec une assez grande fiabilité. Des techniques complémentaires telles que la GDOES sur les couches minces ont également permis de compléter et conforter les résultats. Pour définir les propriétés opto-électroniques, la réflectance diffuse, la spectroscopie XPS, les mesures électriques I-V ou encore l'EQE ont été utilisées. Des techniques complémentaires font également l'objet d'annexe comme la photoluminescence. D'autres techniques seraient à envisager pour compléter nos informations comme des mesures électrochimiques pour déterminer le type de conductivité ou des mesures par effet Hall pour déterminer la concentration des porteurs de charges.

L'étude cristallographique a permis d'obtenir des informations encore inconnues sur les composés CIGS soufrés et qui peuvent expliquer partiellement les différences de rendement connues avec les cellules à base de CIGSe.

Dans un premier temps, la tolérance aux écarts à la stœchiométrie en cuivre des composés $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{1-(z/3)}\text{S}_2$ a été étudiée en fonction de la teneur en gallium x pour quatre séries d'échantillons $x = 1$; $0,5$; $0,3$ et 0 . Ainsi, un diagramme de phase a pu être établi et de nouvelles structures différentes de celles du diagramme de CIGSe ont été mises en évidence. Pour toutes les séries, les composés stœchiométriques adoptent la structure chalcopyrite. Les analyses sur des monocristaux ont permis d'ajouter à la littérature des informations structurales sur les composés mixtes In/Ga. Pour des compositions cibles riches en cuivre, un biphasage se produit entre la phase chalcopyrite et des sulfures de cuivre. Il a été montré pour les phases pures gallium ($x = 1$) qu'un déficit en cuivre entraîne le passage de la structure chalcopyrite de groupe d'espace $I\bar{4}2d$ vers une structure pseudo-stannite décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ à partir d'un déficit $z = 0,09$. Au-delà, un biphasage apparaît entre cette phase $z = 0,09$ et une phase $z = 0,60$ de même

structure appelée 1-3-5 (CuGa_3S_5). L'étude sur un monocristal a été déterminante pour définir cette limite. Dans le cas des composés mixtes In/Ga, une nouvelle famille de phases déficitaires a été mise en évidence. Elles sont de structures lamellaires type GaInS_3 , décrites dans le groupe d'espace $P\bar{3}m1$. L'étude de ces phases s'est déroulée en parallèle du cadre de la thèse et est toujours poursuivie. La limite de la stabilité de la phase chalcopryrite a été établie pour z légèrement au-dessus de 0,09 pour la série $x = 0,5$ et pour z légèrement en dessous de 0,09 pour la série $x = 0,3$, c'est à dire une plus grande stabilité de la phase pour des composés contenant plus de gallium. Encore une fois, un biphasage entre une phase proche de la stœchiométrie et une phase 1-3-5 a été constaté pour des z intermédiaires visés. Enfin dans le cas des composés purs indium, aucune phase déficitaire de structure quadratique n'a été rapportée, et un déficit en cuivre entraîne directement un biphasage avec une phase thiospinelle 1-5-8 (CuIn_5S_8). Ce comportement face à un déficit en cuivre est très différent de celui rapporté pour les composés sélénures pour lesquels aucun biphasage n'est notifié et dont les phases déficitaires sont décrites dans la structure pseudo-stannite. Entre autres, la phase CuIn_3Se_5 qui joue un rôle clé pour les performances d'une cellule solaire n'a pas d'équivalent soufré CuIn_3S_5 , et c'est au contraire une phase thiospinelle CuIn_5S_8 a priori néfaste qui se forme. De façon générale, les composés soufrés sont donc moins tolérants que les composés sélénés au déficit en cuivre, et cette tolérance est encore moindre pour les composés contenant plus d'indium que ceux contenant plus de gallium. Cela peut s'expliquer par le fait que l'atome d'indium est plus gros, il se place aussi bien en site tétraédrique qu'octaédrique comme dans les phases lamellaires et thiospinelle.

Dans un deuxième temps, des substitutions cationiques du cuivre par le lithium et l'argent ont été envisagées dans l'objectif de stabiliser des phases pauvres en cuivre tout en conservant la structure chalcopryrite. Les échantillons synthétisés avec du lithium étaient tous multiphasés, mais ce multiphasage est sans doute dû à la méthode de synthèse dans des tubes en silice, attaqués par le lithium. Parmi ce mélange de phases, les phases pauvres en ions monovalents sont de structures similaires aux phases pauvres en cuivre déterminées précédemment pour les composés non-substitués. Dans la littérature, il a pourtant été montré qu'une substitution du cuivre par le lithium en petite quantité (taux de lithium $L < 0,30$) en conservant la structure chalcopryrite est possible dans des conditions de synthèse différentes. En perspective, un approfondissement de la caractérisation des propriétés opto-électroniques de composés monophasés substitués au lithium serait intéressant. À l'inverse, les synthèses avec de l'argent ont permis d'obtenir des échantillons monophasés de structure chalcopryrite sur un large domaine et notamment jusqu'à un taux d'argent $a = 0,30$ pour des composés mixtes In/Ga (avec $x = \text{GGI} = 0,30$), ce qui n'avait pas encore été montré sur des poudres. Entre autres, la conductivité de ces phases reste à être déterminée. Pour les composés purs indium, une augmentation légère du gap avec le taux d'argent a été démontrée. Il a été plus difficile de tirer des conclusions sur l'évolution du gap des composés mixtes In/Ga. Finalement, au cours de cette thèse, il n'a pas été possible d'ajouter du lithium et de l'argent dans les couches minces mais les résultats obtenus sur les composés massifs ici sont une base pour juger de la faisabilité de la synthèse. Par ailleurs, il est à noter que de nombreuses substitutions dans le matériau CIGS ont été envisagées. Notamment, la substitution anionique S/Se est très étudiée et le rendement record de 23,35 % a été obtenu avec un absorbeur CIGSSe . Le travail effectué ici reste donc exploratoire et les substitutions possibles dans le matériau CIGS ouvrent la voie à de nouvelles études.

Au laboratoire, l'expertise du dépôt par co-évaporation repose sur les couches minces à base de séléniures CIGSe. Ici, une étude a permis l'optimisation du dépôt de couches minces de composition $\text{Cu}(\text{In}_{0,70}\text{Ga}_{0,30})\text{S}_2$ (GGI = 0,30) à base de soufre.

Premièrement, une étude sur l'influence des paramètres a permis de déterminer les paramètres les plus adéquats pour obtenir une couche homogène et de composition visée. Cette étude a mis en évidence l'interdépendance des paramètres et la première difficulté a été de palier l'évaporation de sulfures d'indium au contact du substrat chaud dans des conditions déficitaires en cuivre. Pour cela, la température du substrat et de la source de soufre ont été variés. Les conditions finalement retenues ont été une température de substrat ($T_{\text{sub}} = 580^\circ\text{C}$) et de la source de soufre ($T_s = 160^\circ\text{C}$) élevées, soit celles permettant d'obtenir les couches de compositions proches de celles visées et les plus compactes. Enfin, les flux des métaux ont été réajustés afin d'obtenir une couche homogène de bonne composition, dont la cristallisation et la morphologie étaient améliorées.

Deuxièmement, nous avons réalisé une comparaison entre des procédés en une, deux ou trois étapes. Lors des procédés en une étape, seul le flux de cuivre a été varié afin d'obtenir des couches avec un même GGI = 0,30, mais un CGI différent, soit des couches pauvres et riches en cuivre. Dans des conditions riches en cuivre, les grains sont plus gros et plus compactes, il y a donc moins de joints de grains et moins de recombinaisons de charges possibles. Dans des conditions pauvres en cuivre, les couches présentent des défauts d'empilement et des grains de petites tailles. Le choix a donc été de poursuivre dans des conditions riches en cuivre. Cependant, l'excès de cuivre conduit à la formation de sulfures de cuivre conducteurs, néfastes aux performances de la cellule solaire car pouvant créer des courts-circuits. Classiquement, après un dépôt, les couches de CIGS sont traitées chimiquement par une solution KCN afin de retirer le sulfure de cuivre de surface. Les rendements de cellules avec de tels absorbeurs restent néanmoins faibles du fait des sulfures de cuivre présents en petite quantité dans l'épaisseur de la couche. Pour diminuer la quantité de sulfures, une deuxième étape a été ajoutée au procédé, au cours de laquelle le flux de cuivre est nul, dans l'espoir d'appauvrir la couche en cuivre. En réalité, au cours de cette étape, l'excès de cuivre a plus de temps pour migrer à la surface, et une quantité plus importante est enlevée lors du traitement KCN. Pourtant, un léger excès de cuivre a été détecté par XPS au contact arrière des couches. Celui-ci pourrait être responsable des valeurs assez faibles de la tension en circuit ouvert des cellules. Une troisième étape a donc été ajoutée au début du procédé, pendant laquelle le cuivre n'est pas évaporé. Cela permet de réduire sa quantité vers l'arrière de la couche. Par ce procédé, une cellule de rendement $\eta = 10,3\%$, soit le plus haut rendement parmi nos échantillons, a pu être obtenu. Ce rendement est élevé compte tenu du fait qu'il a été obtenu avec un matériau absorbeur de gap élevé 1,7 eV et que les rendements rapportés dans la littérature concernent généralement des matériaux de gaps plus faibles et que celui rapporté par l'équipe de Kaigawa pour un matériau de gap de 1,74 eV est de 10,2 %.

En perspective, outre l'amélioration de la couche de CIGS, une amélioration des interfaces entre les différentes couches de la cellule pourrait permettre l'obtention de rendements plus élevés avec notamment le remplacement de la couche tampon CdS par une couche $\text{Zn}(\text{O,S})$ ou avec une couche fenêtre ZMO. Du point de vue des caractérisations des matériaux, une étude des couches minces au microscope électronique à transmission pourrait permettre de caractériser au mieux des couches pauvres en cuivre, pour déterminer grain par grain si la couche est homogène

ou si une phase lacunaire type lamellaire se forme. Des caractérisations plus poussées en photoluminescence donneraient également des informations sur la qualité des couches et la proportion de défauts présents, notamment, sur les cellules réalisées en 3 étapes, réalisées plus récemment et donc moins bien caractérisées. Il manque également une information sur le profil de composition dans l'épaisseur de ces couches qui pourrait expliquer autrement le rendement supérieur. Les dépôts en trois étapes restent donc à approfondir d'un point de vue de la reproductibilité et de la caractérisation fondamentale.

Annexe 1

Spectroscopie Raman

Une technique usuelle autre que la DRX pour la caractérisation des couches minces est la spectroscopie Raman car elle ne demande pas de préparation d'échantillon particulière. La méthode n'a pas été beaucoup utilisée au cours de cette thèse car nous avons obtenu les informations souhaitées par d'autres techniques, mais un travail préliminaire sur la comparaison de poudres et couches minces a été initié.

1. Principe

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle, complémentaire à l'infra-rouge, qui repose sur la diffusion inélastique de la lumière (avec un échange d'énergie) d'un matériau. L'échantillon reçoit une radiation lumineuse monochromatique (provenant d'un laser), excitant le nuage électronique des atomes. Selon la symétrie structurale des atomes, des modes de vibrations optiques vont conduire à la diffusion Raman. La lumière alors diffusée par l'échantillon va être retransmise jusqu'au spectromètre par un système d'optiques et donner le spectre correspondant. Il est possible de remonter à la structure vibrationnelle d'un matériau, de repérer des inhomogénéités, et donc déduire sa composition par comparaison sur une série de composés. Le mode optique le plus important pour la structure chalcopirite est le mode A_1 .^{1,2}

Au laboratoire, nous disposons d'un spectromètre Raman T64000 et nous utilisons un laser de 514 nm (vert) pour nos échantillons. Il permet de sonder la surface sur une centaine de nanomètres de profondeur avec une bonne résolution.

2. Résultats

L'équipe de Philippe Baranek à l'IPVF a réalisé des calculs par une approche « supercell » avec une fonctionnelle hybride pour des structures chalcopirite de différentes compositions et ont obtenus les spectres théoriques présentés en Figure 1.

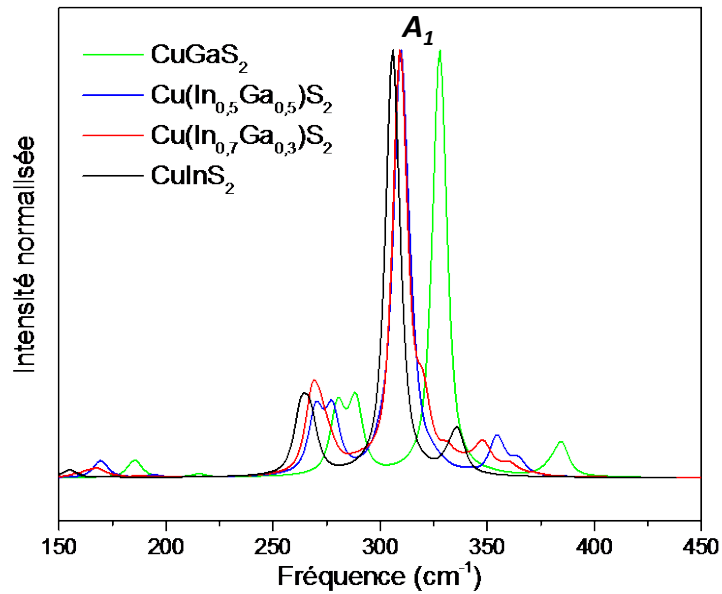


Figure 1 : Spectres calculés en prenant en compte le groupe d'espace $\bar{1}\bar{4}2m$, un laser à 532 nm et principalement la contribution Lorentzienne

Ces spectres sont comparés avec les spectres obtenus expérimentalement sur les poudres stœchiométriques présentés en Figure 2. Le signal obtenu pour le spectre de l'échantillon pur gallium CuGaS_2 est moins bruité que les autres car il y a un phénomène de résonance. Le signal est exalté car le gap du matériau de 2,4 eV correspond à une longueur d'onde de 516 nm qui est proche de celle du laser utilisé. La forme des pics calculés et expérimentaux sont assez proches, bien que leurs positions soient décalées vers des plus hautes fréquences pour les spectres expérimentaux.

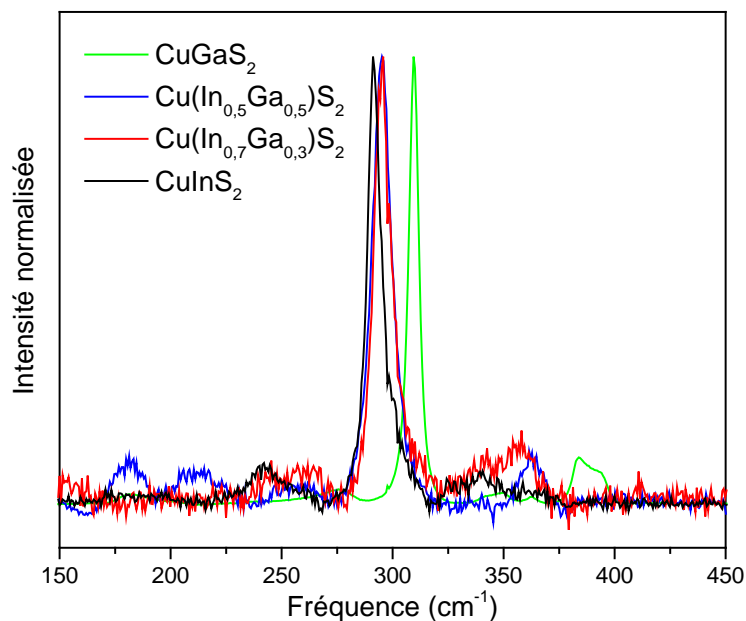


Figure 2 : Spectres expérimentaux obtenus sur les poudres stœchiométriques en cuivre

Pour la composition pure gallium CuGaS_2 , nous avons pu confronter les spectres obtenus par le calcul, sur une couche mince et une poudre. Les deux spectres expérimentaux sont en très bonne concordance, l'allure du spectre calculé reste néanmoins correcte malgré un décalage du pic correspondant au pic A_1 .

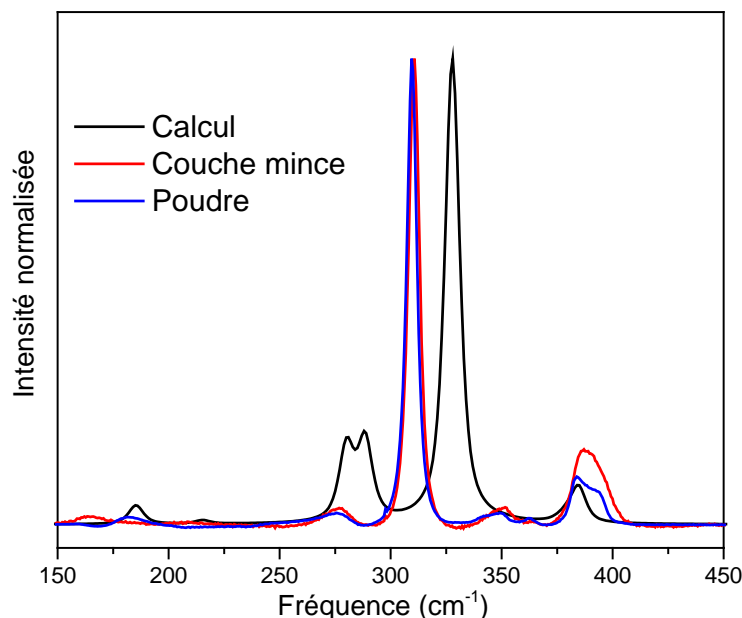


Figure 3 : Comparaison d'un spectre calculé et de deux spectres expérimentaux obtenus sur une couche mince et sur une poudre de composition CuGaS_2

Dans la littérature, il n'y a pas beaucoup de données sur les composés CIGS soufrés mais il est à noter (ici par exemple pour CIS en Figure 5) que la technique Raman peut être utilisée pour différencier des zones riches ou pauvres en cuivre d'une couche.

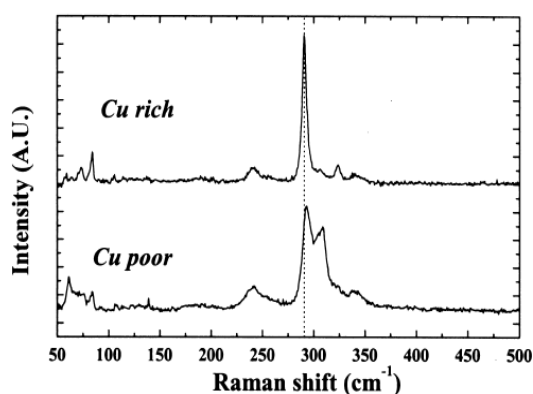


Figure 4 : Spectres caractéristiques du film CuInS_2 riche en cuivre et pauvre en cuivre d'après Alvarez-Garcia et al. ³

- (1) Alvarez-García, J.; Pérez-Rodríguez, A.; Barcones, B.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Janotti, A.; Wei, S.-H.; Scheer, R. Polymorphism in CuInS_2 Epilayers: Origin of Additional Raman Modes. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (4), 562–564. <https://doi.org/10.1063/1.1435800>.

- (2) Chapman, G. H.; Shewchun, J.; Loferski, J. J.; Garside, B. K.; Beaulieu, R. Lattice Constants and Band-gap Variations of the Pentenary Semiconductor System $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{InS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$. *Appl. Phys. Lett.* **1979**, *34* (11), 735–737. <https://doi.org/10.1063/1.90677>.
- (3) Álvarez-García, J.; Marcos-Ruzafa, J.; Pérez-Rodríguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Scheer, R. MicroRaman Scattering from Polycrystalline CuInS_2 Films: Structural Analysis. *Thin Solid Films* **2000**, *361–362*, 208–212. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00847-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00847-0).

Annexe 2

Photoluminescence

Comme la spectroscopie Raman, la photoluminescence est une technique très couramment utilisée sur les couches minces. Les résultats obtenus sur nos échantillons n'ont pas mené à des résultats probants.

3. Principe

La photoluminescence (PL) est l'émission spontanée de lumière par un matériau sous une excitation optique. Cela est dû à l'absorption d'un photon qui excite un électron. Cet électron peut se désexciter et ainsi émettre un photon en retournant à son état d'origine. Deux types de photoluminescence sont définis selon le délai de réémission : la fluorescence (instantané) et la phosphorescence (persistant). Cette technique permet de remonter au gap du matériau et aux défauts.

Deux appareils ont été utilisés :

- un spectrofluorimètre FLUOROLOG 3 JOBIN-YVON disponible à l'IMN permettant des mesures à des basses températures. La lumière est produite dans le domaine spectral 200-900 nm par une lampe Xenon émettant en continu (400 W, sélectionné grâce à un double monochromateur d'excitation qui permet d'exciter avec un domaine de longueur d'onde allant de 200 à 700 nm. Le signal d'émission est « trié » par un simple monochromateur. Le comptage des photons s'effectue avant et après l'échantillon. Il est fait soit par une photodiode pour les photons incidents, soit par un photomultiplicateur classique dans le domaine 300-850 nm pour les photons émis. Ces conditions permettent une résolution maximum de 0.2 nm, avec une précision de 0.5 nm.
- un spectromètre avec une source laser de 532 nm disponible à l'IPVF où les images sont acquises par un imageur hyperspectral de la société Photon Etc.

4. Résultats

Nous avons démarré les analyses avec le spectrofluorimètre disponible à l'IMN. Les mesures ont été faites à différentes températures. L'exemple de spectres obtenus sur une poudre de composition $\text{Cu}(\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52})\text{S}_2$ est donné en Figure 1. Le signal augmente lorsque la température diminue, ce qui est attendu, et semble atteindre un maximum à 100 K avant de diminuer légèrement pour 90 et 77 K.

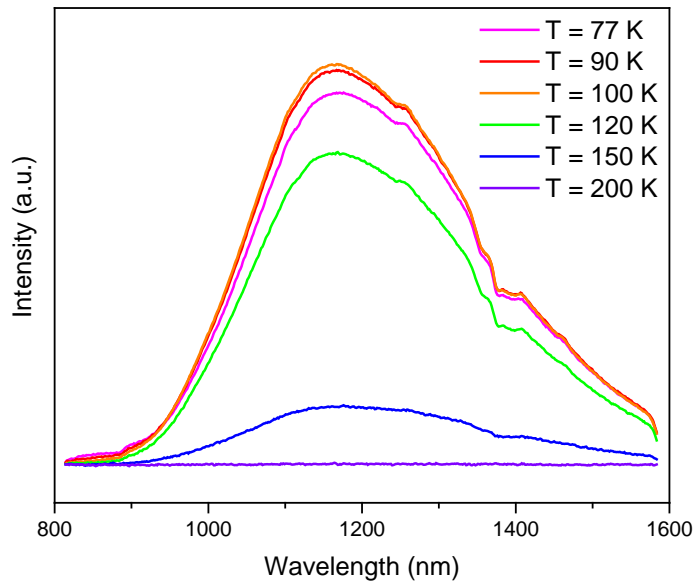


Figure 5 : Spectres de la poudre de composition $\text{Cu}(\text{In}_{0.69}\text{Ga}_{0.30})\text{S}_2$ réalisés à différentes températures à 704 nm

Théoriquement, le pic devrait être placé à 729,3 nm ce qui correspond au gap du matériau de 1,7 eV, or celui-ci est déplacé vers de plus grandes longueurs d'onde et donc de plus basses énergies. Assez fréquemment, des semi-conducteurs ne donnent un signal PL mesurable qu'à basse température. C'est le signe de la présence des défauts profonds (dans le gap) très couplés avec le réseau. Les désexcitations peuvent mettre en jeu plusieurs phonons. De ce fait, la bande PL est large et centrée loin du gap comme c'est le cas pour cet échantillon.

D'autres mesures ont été réalisées cette fois-ci à l'IPVF avec une source lumineuse plus puissante (laser). Pour comparer une couche mince avec une poudre, les défauts de surface doivent être « passivés ». En général, les couches sont donc caractérisées après le dépôt de CdS ou lorsque la cellule complète est montée. En Figure 2, un cristal de composition $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{S}_2$ et une cellule solaire réalisée avec un absorbeur de même composition déposé par un procédé 2 étapes sont comparées. Si le signal pour le cristal, présentant peu de défauts, est de bonne qualité, bien que légèrement décalé par rapport au gap attendu, celui de la cellule a un profil très aplati qui pourrait être la signature de nombreux défauts au sein de l'absorbeur.

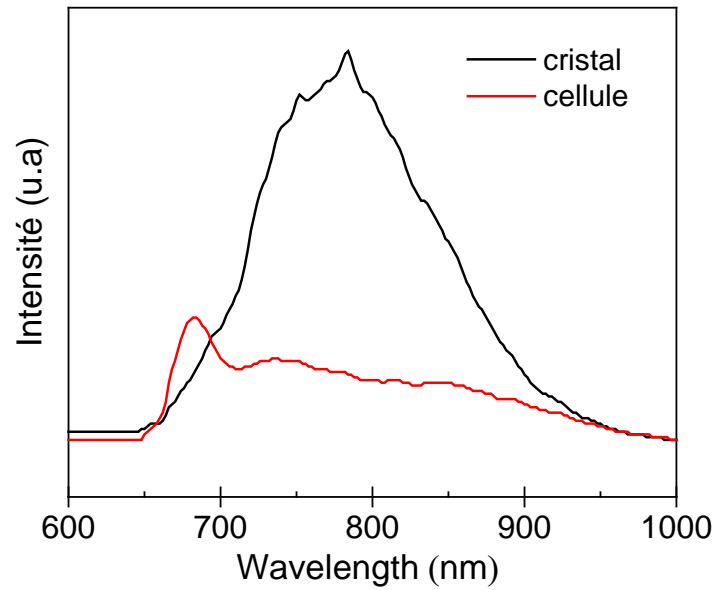


Figure 6 : Spectre d'un cristal de composition $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ comparé à celui d'une cellule solaire construite avec un absorbeur CIGS co-évoqué de composition CGI = 1 et GGI = 0,3

Au final, le dispositif de l'IPVF semble plus adapté à nos échantillons. Il serait intéressant de réaliser des mesures de photoluminescence sur des cellules de meilleurs rendements, par exemple celles réalisées avec des dépôts d'absorbeur en 3 étapes, qui sont supposément de meilleure qualité, pour les comparer avec ceux obtenus ici.

Annexe 3

Spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS)

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS) a été rappelé au Chapitre 2. Ici, sont donnés des résultats complémentaires obtenus sur les poudres stœchiométriques et les spectres correspondant présentés en Figure 1.

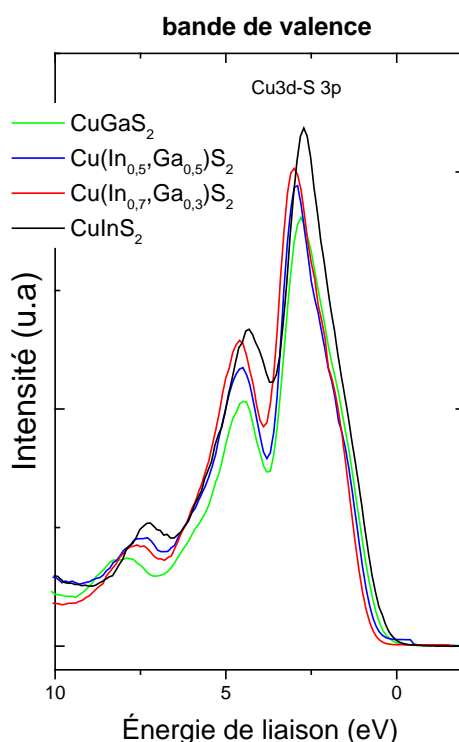


Figure 7 : Spectres XPS de la bande de valence des poudres stœchiométriques

Plusieurs problèmes se sont présentés pour comparer les spectres entre eux. Tout d'abord une oxydation visible sur plusieurs échantillons et notamment les composés pur gallium et mixte Cu(In_{0,5}Ga_{0,5})S₂. Cette oxydation s'explique aisément par la faible enthalpie de formation de Ga₂O₃. L'oxydation de ces composés est également détectée sur les spectres S 2p qui montrent une bande à ~ 169,4 eV correspondant à des composés oxydés. Ensuite, une variation notable de la quantité de cuivre visible sur le pic Cu 2p mais également sur Cu 3d-S 3p de la bande de valence. En effet, les composés mixtes In/Ga semblent légèrement déficitaires en Cu en surface par rapport au composé pur In. Le composé Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})S₂ est le moins déficitaire en Cu et la BV est tout à fait comparable à celle de la couche mince. La position de la bande de valence varie donc distinctement (avec un écart de 0,3 eV entre CuInS₂ et CuGaS₂) alors qu'aucune grande variation n'est rapportée dans la littérature. Il faut se rappeler que la technique XPS analyse la surface des échantillons et est donc sensible à toute pollution de surface.

Titre : Absorbeurs chalcogénures à grand gap $\sim 1,7$ eV pour la réalisation de cellules solaires en couches minces

Mots clés : $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$, cellule solaire, cristallographie, couche mince, tandem

Résumé : Les cellules solaires en couches minces à base d'un absorbeur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ (CIGS) sont actuellement envisagées pour former une cellule tandem avec une cellule à base de silicium. Le gap désiré pour cette application est $\sim 1,7$ eV et peut être obtenu pour une composition $\text{Cu}(\text{In}_{0,7},\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$ qui est la composition d'intérêt de notre étude. Cependant, au cours d'un dépôt de couche mince, plusieurs phases sont susceptibles de se former et il existe très peu d'informations sur les phases soufrées CIGS dans la littérature.

L'objectif de cette thèse est d'étudier fondamentalement les structures et les propriétés des phases CIGS par une approche de cristallographie chimique, afin d'obtenir des informations pour l'optimisation d'un dépôt de couches minces par co-évaporation.

Elle se divise en deux parties : une partie sur les échantillons dits "massifs", sous forme de poudres et cristaux, synthétisés par voie céramique à haute température, et une partie sur les matériaux sous forme de couches minces, déposées sur des substrats de verre/molybdène par co-évaporation. Les structures et compositions des deux types d'échantillons sont déterminées par diffraction des rayons X et analyse élémentaire EDX. La première partie a permis d'établir un diagramme de phases de CIGS et de connaître le domaine de stabilité de la structure chalcopyrite. La seconde a permis l'optimisation d'un procédé de co-évaporation qui a mené à l'élaboration de cellules solaires prometteuses.

Title : Chalcogenides absorbers with a wide bandgap $\sim 1,7$ eV for thin-film solar cells

Keywords : $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$, solar cell, crystallography, thin film, tandem

Abstract: $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ (CIGS) thin-film solar cells are currently considered to be used as the top cell of a tandem solar cell with a silicon bottom cell. The required bandgap for this application is $\sim 1,7$ eV which can be reached with the composition of $\text{Cu}(\text{In}_{0,7},\text{Ga}_{0,3})\text{S}_2$.

However, different phases can be formed during the co-evaporation process, and there is not a lot of details about sulfides CIGS in the literature.

This thesis investigates fundamentally the structures and properties of the CIGS phases by a chemical crystallographic approach to optimize the deposition of co-evaporated thin-films.

It is divided into two parts: the first one is about "bulk" materials, powders and crystals synthesized by high temperature ceramic route, and the second part is about thin-film materials deposited on glass/molybdenum substrates by co-evaporation. A link is made between the two kinds of samples by analysing their structures and compositions by X-ray diffraction and energy dispersive X-ray spectrometry. The first part leads to the determination of the CIGS phase diagram and the stability domain of the chalcopyrite structure. The second part brings to the optimization of the co-evaporation process and to promising solar cell efficiencies.