

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORAL 3MPL
MOLECULES, MATIERS ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2014

N° attribué par la bibliothèque

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

Fabrication et caractérisation des films CuInGaSe_2 par pulvérisation cathodique
Etude des défauts par la spectroscopie des pièges profonds par la charge

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Milieux denses et Matériaux
Spécialité : Physique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Yan XU

Le 23 juin 2014, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs Jean-Philippe BLONDEAU, Maître de Conférences, HDR, Université d'Orléans
Denis MENCARAGLIA, Directeur de recherche, Ecole Supérieure d'Electricité,
Universités Paris 6 et Paris 11

Membres

Marie-Paule BESLAND, Directeur de recherche, Université de Nantes
Abdeljalil LAHMAR, Professeur, Université de Nantes
Thien-Phap NGUYEN, Professeur, Université de Nantes

Directeur de thèse : NGUYEN Thien-Phap

Co-directeur de thèse : LAHMAR Abdeljalil

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	9
Chapitre I : INTRODUCTION	15
I. ENERGIE ET EVOLUTION.....	17
II. LA TECHNOLOGIE PHOTOVOLTAIQUE.....	23
1. Cellules solaires à base des matériaux semi-conducteurs massifs	23
2. Dispositif de la technologie couches minces.....	26
a) Silicium en couches minces : Si:H.....	27
b) Les filières non silicium : CIGS et CdTe	28
3. La structure principale d'une cellule solaire CuInGaSe ₂	30
a) Constitution d'une cellule	30
b) Choix du substrat.....	33
c) La couche de molybdène.....	34
d) Les techniques d'élaboration du CIGS.....	35
III. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	43
IV. RÉFÉRENCES.....	44
CHAPITRE II : PREPARATION DES ECHANTILLONS CIGS PAR LA TECHNOLOGIE DE PULVERISATION MAGNETRON ET LE TRAITEMENT THERMIQUE.....	49
I. GENERALITES SUR LA TECHNIQUE PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON	51
1. Principe du plasma	51
2. Principe et fonctionnement de la pulvérisation cathodique magnétron	52
a) La décharge plasma à courant continu et radiofréquence	52
b) Paramètres déterminants dans le processus de réalisation	56
c) L'avantage et l'inconvénient de cette technique	57
II. REALISATION DES ECHANTILLONS SUR SUBSTRAT DE VERRE	58
1. Préparation de la couche de Mo et d'Al.....	58
2. Dépôt de CIGS sur le système Mo/verre.....	62
III. TRAITEMENT THERMIQUE.....	65
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	69
V. REFERENCES.....	70
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX	73
I. DISPOSITIF DE RECUI.....	75
1. Description du four :	75
2. Les protocoles de recuit :	75
II. Appareils et conditions d'analyse.	77
1. Spectroscopie Raman :.....	77
2. Diffraction de rayons X :.....	78
3. Microscope à balayage et de transmission :	78
III. Résultats et discussion.....	78
1. Paramétrage des conditions de recuit :	79
2. Analyse des diffractogrammes:.....	79

3.	Analyse des spectres Raman:	82
4.	Analyse de composition par EDX:	85
5.	Analyse de la morphologie des films et traitement thermique:.....	87
IV.	CONCLUSION DU CHAPITRE	91
V.	REFERENCES	92

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DE DEFAUTS ELECTRIQUEMENT ACTIFS
DANS LES FILMS DE CIGS

I.	INTRODUCTION.....	97
1.	De l'importance des défauts dans le transport des semiconducteurs	97
2.	Les défauts dans le CIGS	98
II.	CARACTERISTIQUE COURANT TENSION A TEMPERATURE AMBIANTE.....	101
1.	Les diodes Schottky	101
2.	Montage.....	101
3.	Résultats	101
a)	Diode Mo/CIGS/Al	101
b)	Diode Mo/CIGS/Mo.....	104
III.	SPECTROSCOPIE DES PIEGES PROFONDS PAR LA CHARGE (QDLTS) 107	
1.	Principe de la technique Q-DLTS	107
2.	Mesure des spectres Q-DLTS	109
a)	Appareillage et principe.	109
b)	Protocole de mesure et exploitation des résultats.....	110
c)	Caractéristiques Q-DLTS des diodes Mo-CIGS-Al.....	110
d)	Analyse des spectres Q-DLTS	113
e)	Caractéristiques Q-DLTS des diodes Mo-CIGS-Al.....	118
3.	Discussion	122
IV.	CONCLUSION DU CHAPITRE	124
V.	RÉFÉRENCES	125

CHAPITRE V : SIMULATION DES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES
DIODES

I.	MODELE DE SIMULATION UTILISE.....	132
1.	Aperçu du modèle utilisé dans le SCAPS	132
2.	Filière de recombinaison non-radiative.....	132
a)	Recombinaison Shockley-Read-Hall.....	132
b)	Recombinaison Auger	133
c)	Recombinaison en surface.....	134
3.	Jonction Schottky	134
a)	Modèle idéal de la jonction Schottky.....	134
b)	Modèle de Bardeen en présence de défauts	135
c)	Mécanisme de conduction d'une jonction Schottky en polarisation.....	136
II.	ALGORITHME DU SCAPS	138
1.	Densité de courant.....	138
2.	Influence des défauts	139
III.	PRINCIPE DE SIMULATION	141
1.	Introduction	141

2.	Présentation du SCAPS	142
	a) Les paramètres des régions	145
	b) Les paramètres d'excitation	146
	c) Identification du matériau	146
	d) Le contact arrière du Mo et le contact avant d'Al	148
	e) L'ajout de défaut dans la couche CuInGaSe ₂	149
3.	Résultats de simulation.....	150
	a) Comparaison de l'influence des défauts de natures différentes	150
	b) Influence des défauts du type donneurs.	151
	c) Influence des défauts du type accepteur.....	153
	d) Influence des défauts du type neutre	154
	e) Simulation avec les résultats obtenus sur les pièges par la spectroscopie QDLTS	155
IV.	DISCUSSION	157
V.	REFERENCES	159
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		161

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Professeur Thien-Phap Nguyen, pour avoir dirigé de ce travail et pour tous les efforts qu'il a consacrés pour m'aider tout au long de ces trois ans passés à l'IMN. Je lui suis reconnaissant surtout pour m'avoir fait bénéficier de sa grande compétence en recherche. Ses nombreuses relectures et corrections ont contribué beaucoup à la rédaction de cette thèse. Au titre personnel, son enthousiasme de travail est un exemple pour tous ses jeunes étudiants qui débutent dans la recherche scientifique. Enfin, je voudrais exprimer aussi mes gratitudes pour ses patientes pendant la dernière année ce qui est plus dure de toute ma vie.

Je remercie professeur Abdeljalil Lahmar, d'avoir co-encadré ce travail de thèse. Il m'a beaucoup aidé pour mettre en place les expériences malgré les moyens limités dont nous disposions. Il a aussi beaucoup contribué à la rédaction de ce manuscrit. Surtout, je tiens à le remercier pour son soutien personnel pendant la dernière année de la thèse, non seulement dans le cadre du travail de recherche, mais également sur le plan personnel.

J'exprime tous mes remerciements aux membres du jury de thèse.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Madame Marie-Paule Besland pour les discussions sur la préparation et les caractérisations d'échantillons.

Je tiens à remercier les personnes qui ont apporté leurs concours dans les expériences réalisées : Philippe Le Rendu, Etienne Jonad, Jean-Yves Mevellec, Pierre-Yves Tessier, Pierre-Yves Jouan, Julien Tranchant, Franck Petitgas, Jonathan Hamon, Françoise Lari, Luan Nguyen et Nicolas Stephant .

J'adresse mes remerciements à mon collègue Junfeng Han, non seulement pour les expériences partagées sur la recherche scientifique, mais aussi parce qu'il est la personne qui pense toujours à moi et me soutient constamment pendant les deux ans.

Je voudrais aussi adresser mes remerciements à ma collègue, ma voisine, Limei Cha. Comme une sœur, elle était toujours patiente avec moi et m'encouragé à se battre contre les préjugés

Je voudrais remercier aussi Professeur Yi Dan. Elle m'a aidé beaucoup à communiquer avec les autres collègues chinois.

Je remercie l'agglomération de la Roche sur Yon et le Conseil Général de la Vendée qui ont financé cette thèse.

Mes remerciements s'adressent enfin aux mes parents qui m'ont toujours soutenu dans ce projet. Beaucoup de choses se sont passées et j'espère pouvoir un jour pouvoir rattraper le temps perdu.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début du siècle, la consommation énergétique mondiale est en très forte croissance dans toutes les régions du monde. La crise actuelle, à la fois économique, écologique et sociale, requiert de profondes mutations. Le développement actuel n'est pas soutenable, c'est pourquoi l'orientation vers des alternatives durables aux énergies fossiles est plus que jamais d'actualité. Il semble que tendanciellement, les consommations d'énergie vont continuer à augmenter, sous l'effet de la croissance économique d'une part, et de l'augmentation de la consommation d'électricité par habitant d'autre part, quels que soient les cas de figures envisagés. En effet, les énergies fossiles représentent encore aujourd'hui plus de 80 % de la production mondiale d'énergie. Ces ressources étant limitées, leur raréfaction provoquera une augmentation importante de leur prix, déjà visible aujourd'hui. Les sources énergétiques renouvelables, telles que l'hydroélectricité, la biomasse, l'éolien et le solaire, sont donc appelées à se développer largement dans les prochaines années.

Dans ce contexte, certains pays industrialisés comme les pays de l'Union européenne et la Suisse, certains organismes et individus tentent de développer la conscience énergétique des populations ainsi que de promouvoir les énergies renouvelables dont fait partie le photovoltaïque. Cette tendance est accélérée suite à la ratification du protocole de Kyoto car de nombreux pays se sont tournés dans ce sens et ont intensifié la recherche et le développement d'énergies alternatives, n'émettant pas de CO₂.

L'énergie solaire a l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité non limitée et les cellules solaires sont un des principaux moyens de récupérer cette énergie puisqu'elles sont capables de convertir directement la lumière du soleil en électricité sans quasiment générer de pollution. C'est d'ailleurs son énergie qui est indirectement à l'origine de toutes les autres sources d'énergie, mis à part le nucléaire et la géothermie, notamment grâce à la photosynthèse, au cycle de l'eau ou à la convection de l'air. De plus, les panneaux solaires sont faciles à être intégrés dans le bâtiment et peuvent facilement être raccordés au réseau pour bénéficier du courant qu'ils produisent.

Afin de stimuler la demande et d'accélérer la baisse des coûts de fabrication, certains pays comme le Japon, l'Allemagne ou les Etats-Unis ont mis en place de vastes programmes d'équipement de «toits solaires», non seulement sur les habitations individuelles, mais aussi sur les bâtiments tertiaires (façade ou couverture).

Avec un taux d'accroissement de 40% jusqu'au 2009 et 135% en 2010, le marché mondial permet d'atteindre une puissance installée de l'ordre de 40 GW. En Europe, un objectif de 20% d'énergies renouvelables a été fixé pour 2020. Ce marché est aujourd'hui dominé par les technologies à base de silicium cristallin (90% du marché en 2012) avec des

rendements situés entre 20 à 25%. Les cellules PV couches minces (seconde génération) font historiquement suite aux cellules en silicium cristallin relativement épaisses.

L'intérêt de la technologie couche mince vient de la faible quantité de matériau nécessaire à la fabrication d'une cellule et au faible coût des techniques de fabrication qui permettent de plus d'utiliser des substrats flexibles. Les cellules en couche mince les plus développées utilisent comme matériau de base le silicium amorphe, le di-séléniure de cuivre et d'indium (CIS), le tellure de cadmium (CdTe) et le di-séléniure de cuivre et indium CIGS.

L'intérêt des cellules CIGS est d'exploiter un matériau dont on peut ajuster le gap énergétique en adaptant le rapport atomique In/Ga ce qui permet d'optimiser l'absorption du spectre solaire. Les cellules CIGS sont ainsi celles qui ont le plus important coefficient d'absorption parmi les cellules en couches minces: plus de 99% des photons incidents sont absorbés dans le premier micron du matériau. De nombreuses technologies sont aujourd'hui opérationnelles mais beaucoup exigent encore des travaux de recherche et de développement spécifiques pour atteindre le degré de maturité nécessaire à une forte production.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons donc voulu faire un bilan des différentes filières technologiques photovoltaïques afin de mieux comprendre les avancées et les perspectives à venir.

Les différentes techniques d'élaboration et dispositifs expérimentaux utilisés lors des différentes étapes de ce travail, sont exposés dans le Chapitre 2.

Le chapitre 3 décrit les résultats d'analyse des films réalisés par la technique d'évaporation employée et traités par la méthode de recuit exposée dans le chapitre précédent. D'une part, la structure des films est examinée et discutée à partir des résultats d'étude par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie Raman. D'autre part, par les observations au microscope à balayage (MEB) et à transmission à haute résolution (HRTEM). Les résultats obtenus en termes de mécanismes de formation de phases et composés dans les films sont interprétés à partir d'analyses physico-chimiques : morphologie et analyses EDX. Ces premières recherches nous ont permis de visualiser dans sa globalité les problèmes liés à la composition des films et d'en tirer des conclusions en termes d'évolution et d'enrichissement en sélénium.

Dans cette démarche, nous étudierons, en Chapitre 4, la caractérisation des défauts électriques par la méthode de spectroscopie des pièges profonds par la charge qui est une technique nouvelle d'investigation des défauts des matériaux CIGS. Pour les mesures électriques, il a été nécessaire de réaliser les diodes de structure Métal-Semi-conducteur-

Métal (MSM) afin d'appliquer une tension au film actif et de mesurer le courant et les charges circulant dans le dispositif.

Le Chapitre 5, quant à lui, est consacré à l'étude comparative de simulation et expérimentale entre les différentes architectures utilisées. Pour ce faire, dans un premier temps, nous avons réalisé un modèle basé sur le principe de fonctionnement de la jonction de Schottky proche de nos conditions expérimentales. Par la suite, nous avons introduit des pièges de natures différentes afin de mettre en évidence l'influence des défauts sur les caractéristiques électriques. Une comparaison directe théorie pratique a permis de confronter ces différentes architectures dans le but de trouver le système le plus à même de valoriser la fiabilité des mesures.

Chapitre I : INTRODUCTION

I. ENERGIE ET EVOLUTION

La population mondiale pourrait dépasser 9 milliards à 2050 selon les prédictions de l'ONU. Pour répondre aux besoins de cette population, une politique énergétique au niveau international est nécessairement pensée et planifiée. L'épuisement d'énergie fossile et les problèmes de pollution liés à l'utilisation de ces ressources incitent les gouvernements à développer des sources d'énergie renouvelables. Parmi les nombreuses solutions de substitution, l'emploi de l'énergie solaire apparaît comme une possibilité économiquement intéressante par sa disponibilité à la fois abondante et durable. En effet, l'énergie reçue par la Terre est environ 3.10^{24} Joules par an, ce qui est 10000 fois la consommation d'énergie mondiale. Une telle quantité d'énergie couvrirait largement les besoins en énergie de générations futures si l'exploitation de cette énergie était menée avec un rendement acceptable. Dans les dix ans passés, l'industrie bénéficie d'une vitesse de 30% en moyenne sur la production générale des panneaux solaires. Le chiffre de capacité installée globale a dépassé 100 GW selon une étude menée par l'EPIA [1] en l'année 2013. Par conséquent, la production nette d'électricité s'élève à 100 TWH par an.

Selon cette étude, la production des cellules solaires a progressé rapidement. La figure I.1 montre l'évolution de la quantité d'électricité réalisée par les panneaux solaires depuis 10 ans. En 2010, plus de 20 GW ont été ainsi produites. L'étude montre également qu'en Europe, la production d'électricité par l'énergie solaire atteint 70 GW en 2012, ce qui représente 78% de la production mondiale. En comparaison, la Chine et les Etats Unis ont produit respectivement 8.3GW et 7.8GW pendant la même période. En termes de marché annuel, l'Europe a progressé rapidement de moins que 1GW en 2003 à 22.4GW en 2011.

La figure I.2 présente l'évolution annuelle mondiale des installations PV entre 2000-2012 (MW). Le marché de l'Europe a progressé rapidement au cours de la dernière décennie: on passe de moins de 1 GW en 2003 à un marché de plus de 13,6 GW en 2010 et 22,4 GW en 2011, malgré des conditions économiques difficiles. Cette tendance n'était pas reproductible en 2012 qui a enregistré une baisse de 17,2 GW à cause de nouvelles capacités de connexion aux réseaux. Cela a eu un impact sur la perception du marché.

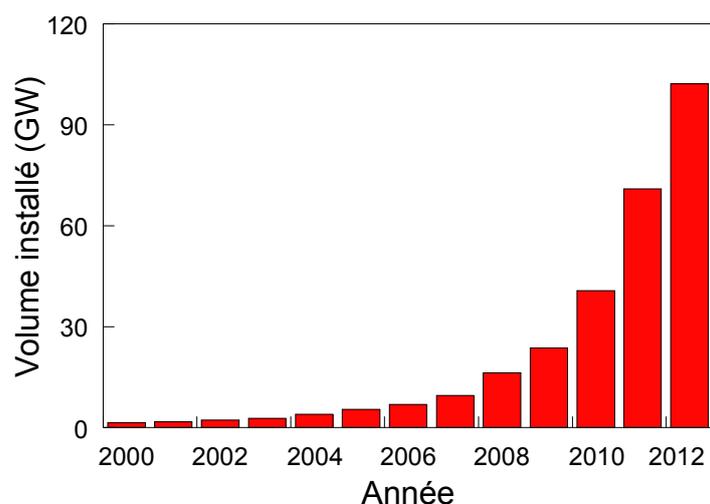


Fig. I.1 : Production de l'électricité issue des panneaux solaires.

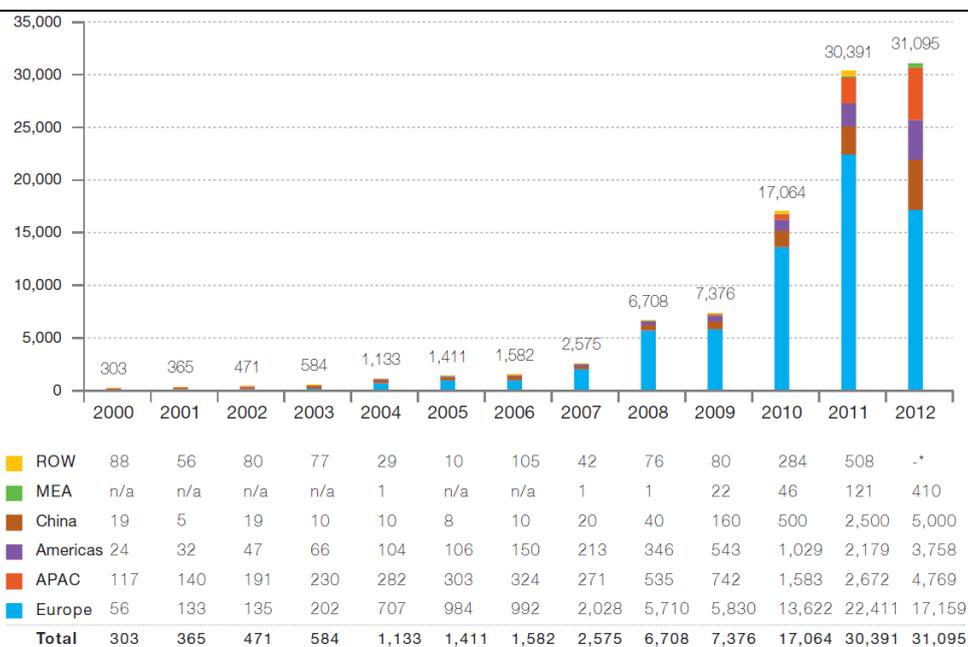


Figure I.2 : Evolution annuelle mondiale des installations PV entre 2000-2012 (MW).

Par ailleurs, en 2012, la production nette d'électricité en France par les cellules photovoltaïques atteint 4 TWh, ce qui représente 0.7% de la production totale d'électricité (Fig. I.3).

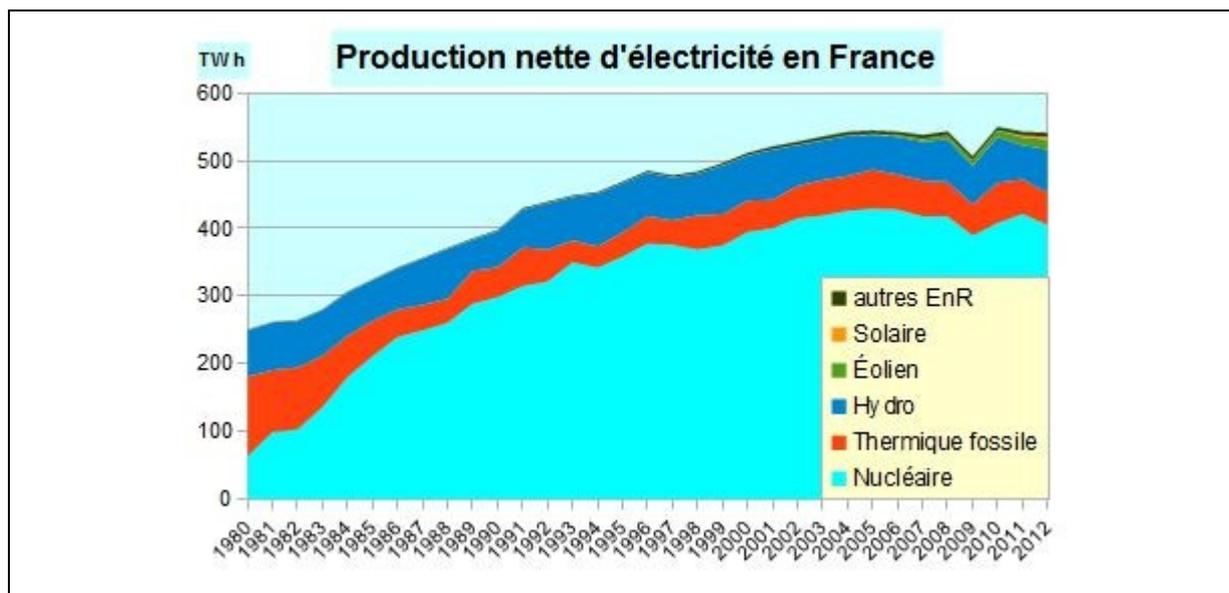


Figure I.3 : Production nette d'électricité PV en France.

Le tableau ci-dessous récapitule la part liée à chaque secteur de production d'électricité en France. On observe une tendance du PV à la hausse beaucoup plus marquée à partir de 2011.

Tableau I.1 : Electricité en France par secteur de production.

TWh	2009	2010	2011	2012	%
Thermique nucléaire	409.7	428.5	442.4	425.4	75.8
Thermique classique	58.8	62.8	56.2	53.5	9.6
Hydraulique	62.4	67.7	50.3	63.0	11.2
Éolien	7.9	9.9	11.7	14.9	2.7
Photovoltaïque	0.2	0.6	2.1	4.1	0.7
Production brute	539.0	569.6	562.8	561.2	100

On rappelle aussi qu'à partir de 2005, la part d'énergie utilisant le silicium a diminué de 90% à 85% grâce à la technologie des couches minces, qui a contribué à la réduction du coût de la production des cellules solaires.

On rappelle qu'une cellule solaire est un dispositif qui, exposé à lumière, produit de l'énergie électrique. En 1839, Alexandre-Edmond Becquerel, un physicien français, a découvert l'effet photovoltaïque en constatant l'apparition d'une tension générée dans une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre plongeant dans une solution électrolytique acide. En 1883, Charles Fritts a réussi à construire une cellule solaire utilisant du sélénium et de l'or pour la première fois. Cette cellule avait un rendement d'environ 1%. Le brevet de cellule solaire moderne a été attribué à Russel Ohl en 1946 pour la conception d'un appareil sensible à la lumière (US2402662, "Light sensitive device"). En 1957, le laboratoire Bell a utilisé du silicium dopé comme élément actif dans une cellule solaire. Le rendement obtenu par ces cellules atteint 6%, et le silicium est employé dans les cellules de la première génération.

La figure I.4 représente le diagramme de bandes d'énergie des solides. Les électrons sont repérés par leur énergie. Dans la bande de conduction, les électrons sont libres de se déplacer et assurent la conduction électrique du matériau. Ainsi, dans les métaux la bande de conduction est partiellement remplie d'électrons et la conductivité électrique de ces matériaux est élevée.

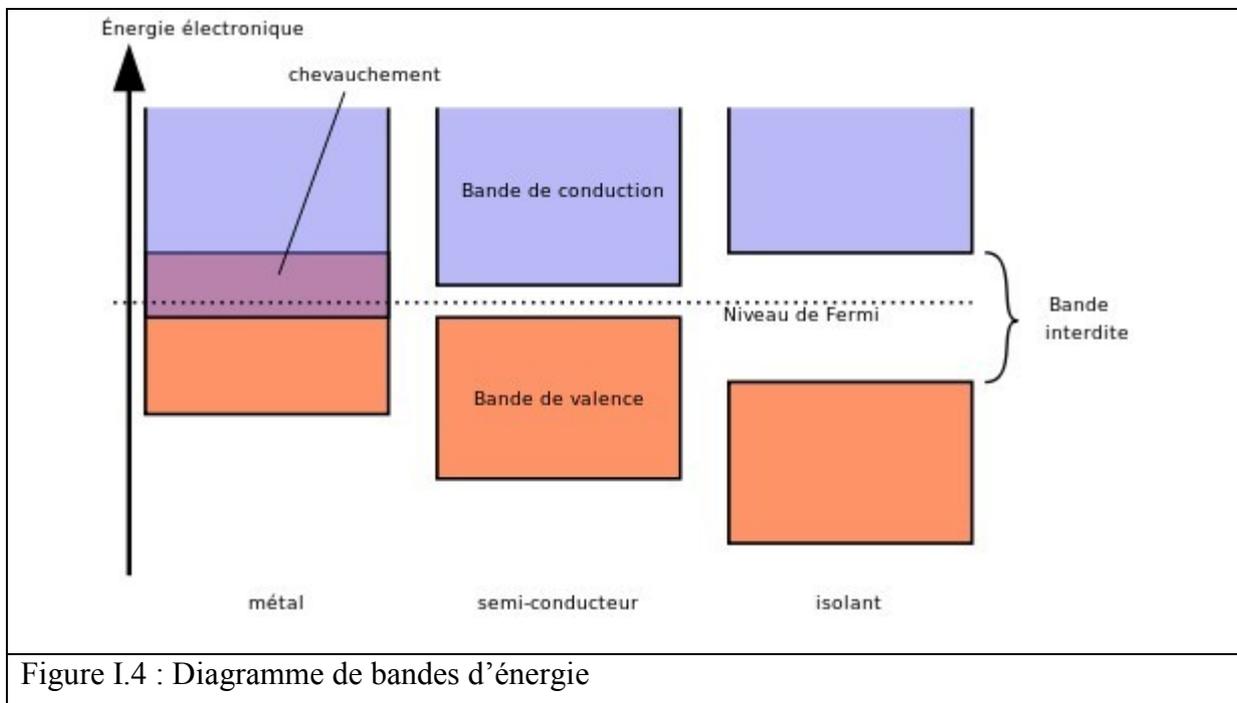


Figure I.4 : Diagramme de bandes d'énergie

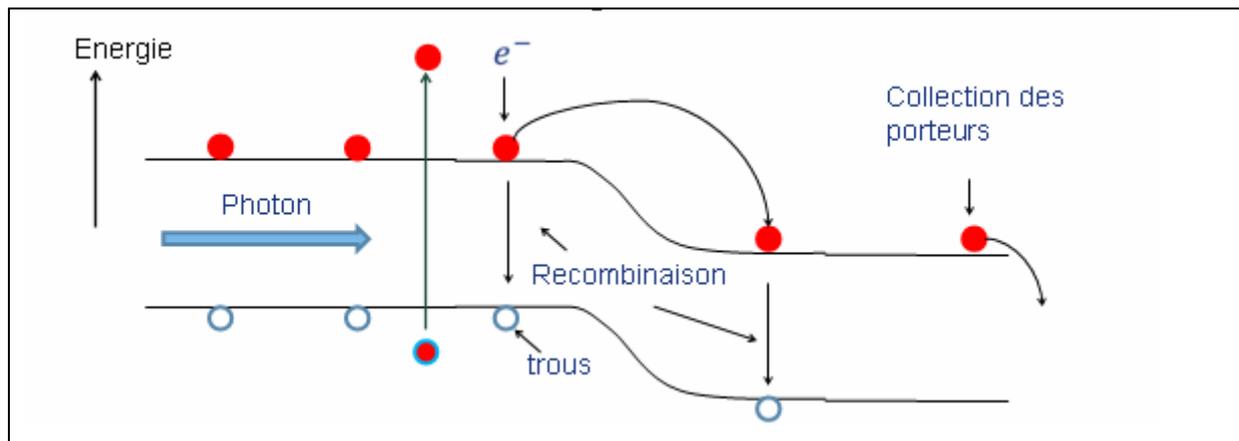


Figure I.5 : Paires électron-trou et barrière de potentiel.

Dans les semiconducteurs, la bande de conduction est vide à basses températures mais un apport d'énergie externe peut rendre les électrons de la bande de valence suffisamment énergétiques pour franchir le gap ou bande interdite et atteindre la bande de conduction et devenir libres. Ce mécanisme est appelé la génération qui crée un électron dans la bande de conduction et en même temps un trou dans la bande de valence. La paire électron-trou ainsi créée est également appelée un exciton. La valeur du gap des semiconducteurs est relativement faible, de 1 à 2 eV, ce qui rend possible le processus de génération dans les cristaux usuels non dopés.

Le dopage par les impuretés introduit des niveaux d'énergie supplémentaires dans le gap qui facilite le passage des électrons dans la bande de conduction. Les semiconducteurs dopés peuvent être de type n (conduction par les électrons) ou de type p (conduction par les trous) selon la nature des impuretés ajoutées. Comme l'énergie d'ionisation des impuretés est généralement très faible (quelques dizaines de meV), à température ambiante, elles sont pratiquement ionisées et la concentration des porteurs de charge dans les bandes permises atteint celle des donneurs ou accepteurs. La conduction électrique des cristaux dopés peuvent être ainsi parfaitement contrôlée.

Une jonction PN est formée par la mise en contact de deux semiconducteurs de type n et p. Assistés par champ électrique créé dans la région d'interface, les électrons diffusent du matériau de faible travail de sortie vers celui de plus grand travail de sortie. Il se crée alors une zone de charge d'espace qui s'oppose à la diffusion des porteurs. Quand on applique un champ électrique à la jonction dans le sens direct, on favorise le passage de porteur de charge qui réduit la largeur de zone de charge d'espace. La densité de courant se trouve augmentée. Au contraire, en sens inverse, les porteurs s'accumulent aux électrodes et élargissent la zone de charge d'espace et réduisent le courant

Lorsque l'on éclaire une jonction P-N, les paires électron-trou créées en excès modifient la distribution de potentiel de la jonction après leur séparation et leur passage à travers la barrière de potentiel (Fig. I.5). Une tension va apparaître aux bornes de la jonction.

Il est évident que la formation des paires électron-trou doit être réalisée à proximité de la zone de charge d'espace pour la séparation des charges. De plus, sous tension inverse le champ électrique établi dans cette zone augmentera le taux de séparation des porteurs.

Caractéristiques des cellules solaires

Une cellule photovoltaïque à jonction P-N peut être considérée comme une source de courant I_p (Fig. I.6). Cette source de courant, composé par un courant photoélectrique dans le sens direct et un courant d'obscurité dans le sens inverse, peut être décrite par l'équation suivante :

$$I = I_{ph} - I_{sc} \left[\exp \left(\frac{q(V + R_s I)}{nkT} - 1 \right) - \frac{V + R_s I}{R_p} \right] \quad (1.1)$$

où I_{sc} est courant de saturation de la diode, q est charge élémentaire, k est la constante de Boltzmann et T est température.

A partir de la source de courant I_p , on introduit les paramètres suivants pour caractériser une cellule solaire :

- I_{CC} est courant de court-circuit (obtenu pour $V=0$),
- V_{CO} est tension en circuit ouvert (obtenu pour $I=0$)
- I_M est le courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.
- V_M est la tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.
- η est le rendement de conversion.
- FF est le facteur de forme.

Le rendement d'une cellule solaire est défini comme le rapport de la puissance électrique maximum de sortie à la puissance solaire incidente :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{co} I_{cc}}{P_i S} \quad (1.2)$$

où P_i est la puissance incidente par unité de surface et S est la surface de la cellule solaire.

FF est défini comme le rapport de la puissance maximale délivrée sur la charge au produit ($V_{co} \cdot I_{cc}$)

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.3)$$

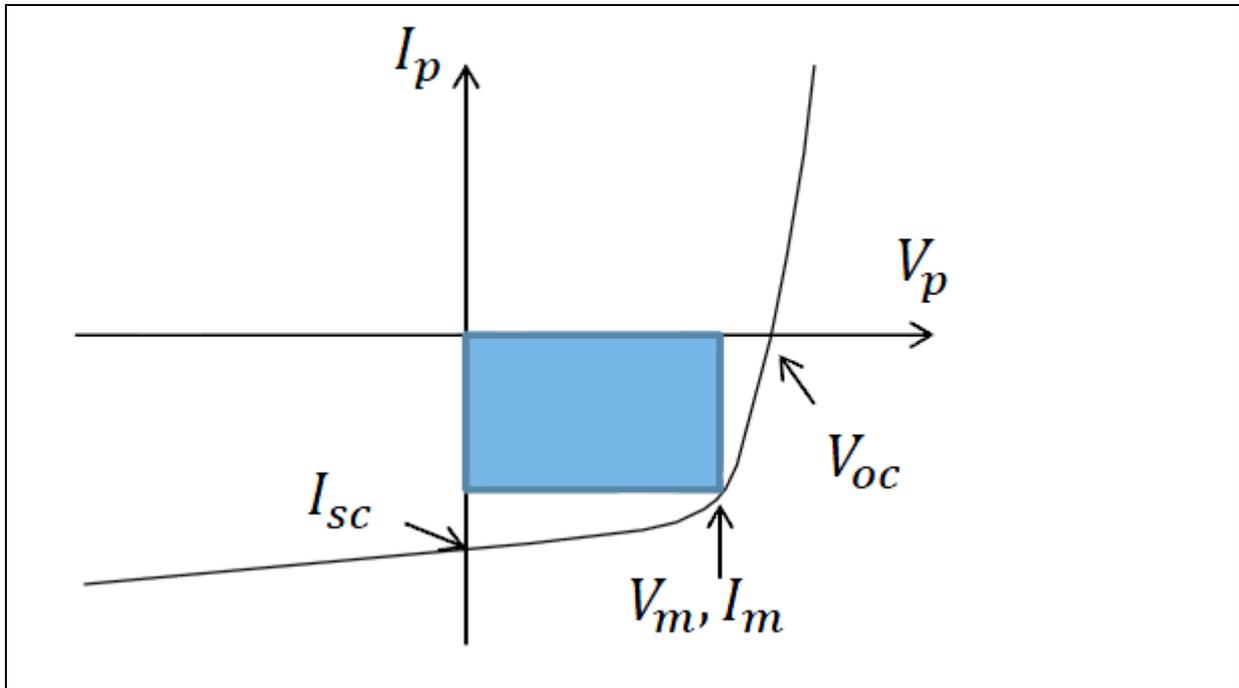


Figure I.6 : Caractéristique d'une jonction P-N.

II. LA TECHNOLOGIE PHOTOVOLTAIQUE

Actuellement, les cellules solaires sont réalisées avec des semiconducteurs conventionnels et des semiconducteurs organiques.

1. Cellules solaires à base des matériaux semi-conducteurs massifs

Ces cellules sont les plus répandues de la première génération. Un avantage décisif de ces cellules est le bas coût de production, obtenus grâce au progrès des procédés de conception et de mise en forme. Cette filière est divisée en trois groupes :

- Cellule à base des matériaux multicristallins,
- Cellule à base des matériaux monocristallins,
- Cellule à base d'empilement des composites de matériaux III-IV

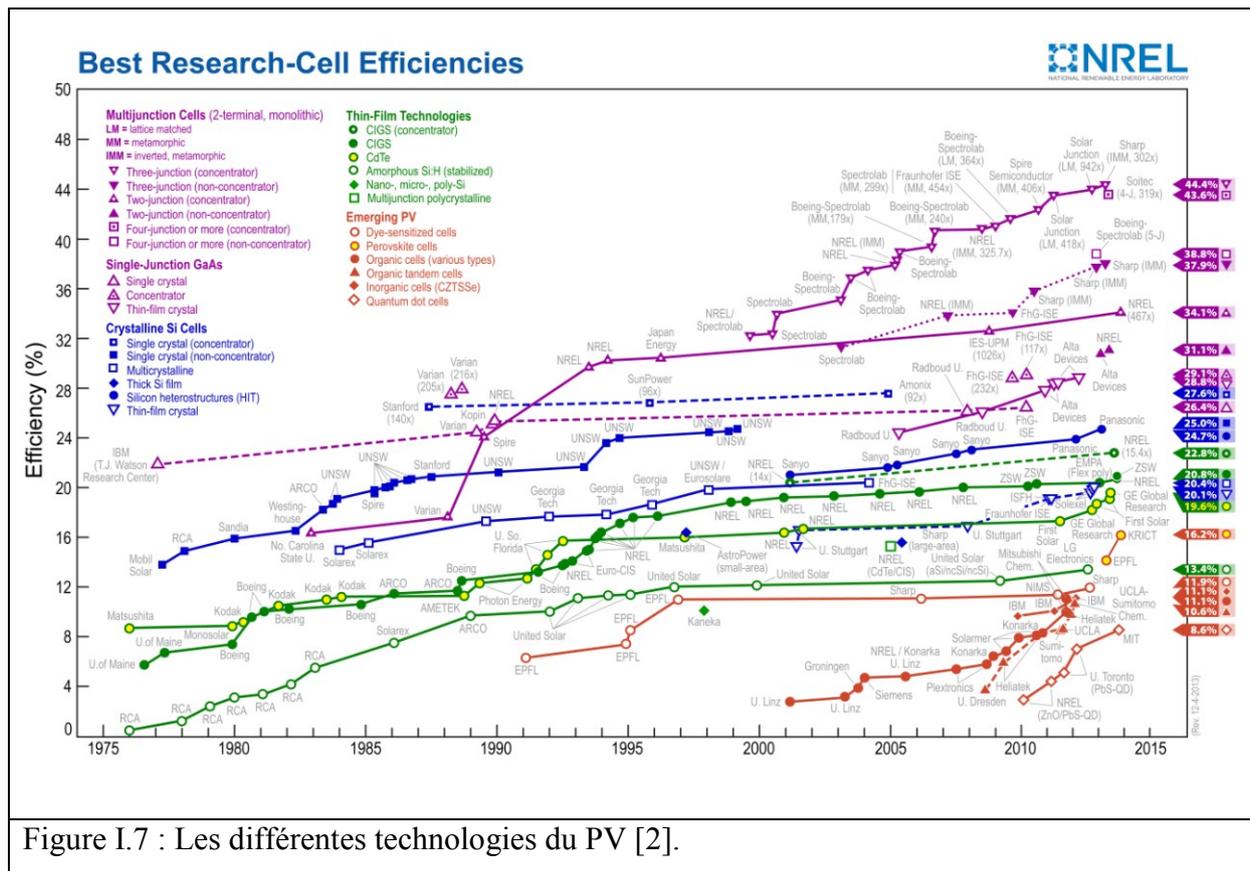


Figure I.7 : Les différentes technologies du PV [2].

Les cellules à base des matériaux multicristallins (c-Si notamment) représentent aujourd'hui 80% du part de marché selon les travaux de l'EPIA, le silicium étant un matériau qui existe en abondance partout dans le monde. Le prix des panneaux varie en fonction de la technologie de préparation. L'évolution du rendement par filière de PV est présentée dans la figure I.7 [2].

Le meilleur rendement de cellule avoisinant 20% est obtenu par NREL en 2006 en laboratoire pour les cellules multicristallins. La société Panasonic a annoncé un rendement de 25% pour les cellules obtenues par la nouvelle technologie HIT [3] (Hetero junction with Intrinsic Thin layer combinant le silicium monocristallin et le silicium amorphe hydrogéné) pour cellule de surface de l'ordre de 102 cm². Les panneaux constitués à base d'empilement des composites de colonne III-IV ne sont pas disponibles pour la consommation courante. Malgré un meilleur rendement, de 44% annoncé par Sharp, ces cellules destinées aux applications militaires, présentent un coût de production élevé.

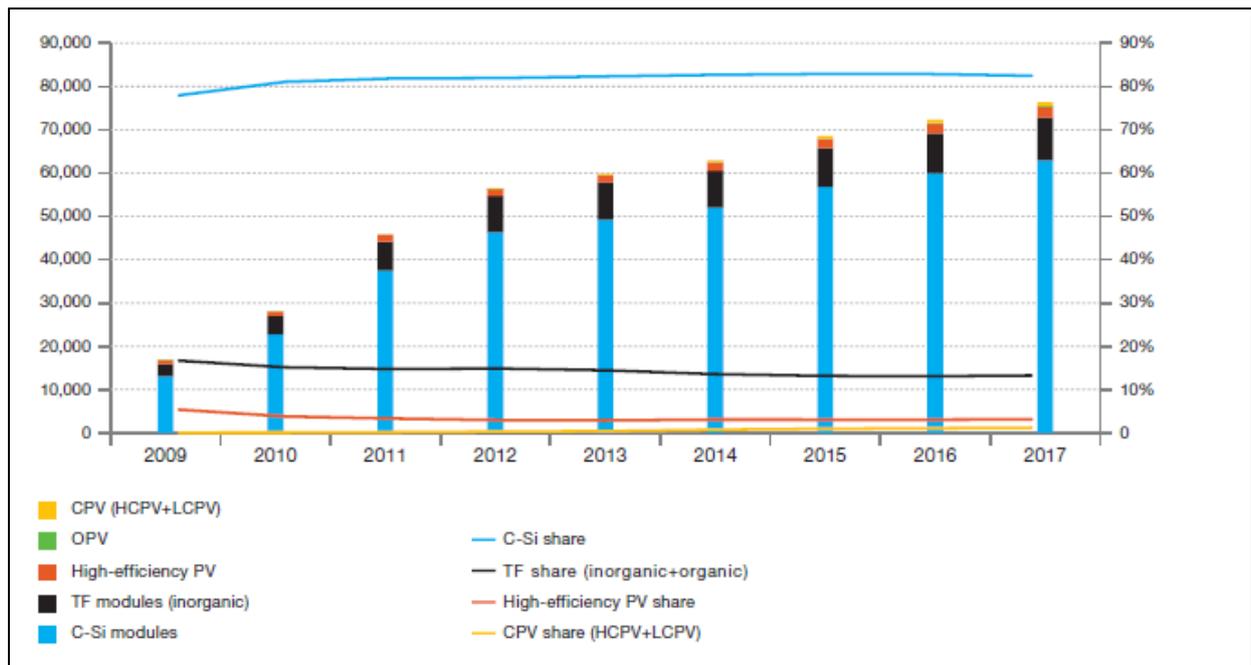


Figure I.8 : Perspectives de production des modules PV jusqu'en 2017 (MW;%)

La figure I.8 présente les perspectives de production des modules PV jusqu'en 2017 [2]. Le niveau de capacité de production en 2012 a atteint 56,5 GW, y compris toutes les grandes technologies. Ces capacités sont susceptibles de croître de façon continue, pour atteindre un taux de l'ordre de 6% de croissance jusqu'en 2017. Dans le cas d'un marché en forte croissance, la capacité de production pourrait atteindre jusqu'à 75 GW en 2017.

La technologie c-Si prédominant devrait maintenir sa part de marché à des niveaux de l'ordre de 80% (ligne bleue Fig. I.8), principalement en raison de la maturité de la technologie et aussi en raison de la capacité existante et croissante en Chine et dans les pays APAC, qui favorisent les technologies à base de gaufrette.

Les faibles coûts de production de la technologie c-Si associés aux gains d'efficacité sur les cellules permettront de maintenir cette technologie à haut niveau avec un investissement moins risqué dans des conditions de marché en bonne santé. Par conséquent, après les énormes attentes de la technologie des couches minces, ces coûts concurrentiels ont ralenti le développement de cette dernière. Celle-ci est censée croître de toute façon à un taux inférieur, et donc permettra de stabiliser sa part de marché au cours des cinq prochaines années.

2. Dispositif de la technologie couches minces

Malgré le meilleur rendement enregistré aujourd'hui pour les cellules à base de matériaux massifs, celles-ci présentent un certain nombre d'inconvénients tels que :

- La croissance des lingots de silicium qui nécessite une température d'environnement élevée jusqu'à 800°C, ce qui demande une importante consommation d'énergie.
- L'utilisation d'équipements lourds de production,
- Une technique de synthèse est très difficile par cette voie en raison d'un mélange présentant une impureté importante de la silice à du carbone à haute température,
- Ou encore le gaspillage de la matière première durant le processus de fabrication à cause de sa longue durée.

Dans l'objectif de répondre à ces problèmes liés aux procédés de réalisation, on fait appel aujourd'hui à la technologie des couches minces qui présente un vaste domaine d'étude qui concerne plusieurs branches d'activité dont le photovoltaïque, le génie chimique, le génie nucléaire etc. Les films ainsi réalisés peuvent avoir un simple rôle décoratif ou au contraire présenter un caractère fonctionnel précis.

Leur utilisation permet dans ce cas d'apporter une réponse à la recherche de matériaux à propriétés multiples et a incité les chercheurs à réaliser des travaux sur la tenue à haute température, aux chocs et à l'abrasion des films minces. La demande industrielle peut porter sur l'obtention de propriétés spécifiques de type optique, électrique, magnétique ou de biocompatibilité. Elle peut s'accompagner d'exigences sur l'aptitude à réaliser des pièces complexes mais, dans tous les cas, elle prend en compte les aspects économiques.

La technologie des couches minces permet la réalisation de pièces très variées où le substrat comme le film peuvent être des métaux, des semi-conducteurs, des alliages, des composés aussi bien que des matériaux organiques. Grâce à la maîtrise de cette technologie émergente on arrive aujourd'hui à mieux contrôler les différentes phases de synthèse de la couche absorbante : épaisseur réduite, reproductibilité, économie de la matière première et d'énergie, rapidité du processus pour une production en série. En 2009, plus la première fois, les panneaux solaires à base de couches minces ont enregistré un rapport qualité prix très compétitif avec une part de marché de l'ordre de 30%. Cette évolution s'est poursuivie en 2012 dans le secteur du silicium à environ 80% en raison d'une baisse importante du coût de la production (Fig. I.8).

Selon les différentes matières utilisées, cette technologie peut être divisée en deux grandes catégories :

a) Silicium en couches minces : Si:H

La filière des couches minces à base de silicium amorphe hydrogéné est présente sur le marché depuis le début des années 1980. Jusqu'à 2005 ce marché a été occupé par des acteurs "historiques" : Sanyo, Fuji Electric, BP Solar, Sharp, Kaneka, Unisolar, Schott,... qui ont développé des réacteurs de dépôt et procédés propres "in-house". Depuis le début des années 2000, avec la présence sur le marché de grands équipementiers (Applied Materials, Oerlikon, Ulvac, Jusung, Leybold optics, TEL), qui proposent des lignes de production clés en main, le secteur a connu une grande accélération avec la croissance des anciens acteurs et l'arrivée d'un grand nombre de nouveaux avec des unités de production de 100 MW et quelques-uns qui annoncent d'ores et déjà des capacités de production à l'échelle du GW (Sharp, Ersol, Moser Baer, Al Masdar,...). Hormis leur faible rendement, les cellules a-Si présentent un inconvénient majeur: leurs performances diminuent rapidement de 10 % à 20 % de leur puissance durant les trois à six premiers mois d'exploitation.

Aujourd'hui les procédés plasma vont bien au-delà du dépôt de a-Si:H et on peut synthétiser (toujours à ~200 °C) une large palette de matériaux: silicium polymorphe (pm-Si:H), microcristallin, sur le même type de couches minces à base de germanium et d'alliages SiGe. L'intérêt du pm-Si:H intrinsèque par rapport au a-Si:H est d'avoir une densité de défauts plus faible, un produit mobilité-durée de vie supérieur et des propriétés électroniques dans l'état vieilli comparables à celles du a-Si:H intrinsèque avant dégradation. En effet, à même température de dépôt, le pm-Si:H a un contenu en hydrogène atomique et un gap plus importants que le a-Si:H tout en ayant une densité au moins aussi grande parce que le pourcentage de vide est très faible.

En parallèle, des équipementiers ont mis sur le marché des réacteurs de dépôt basés sur le même principe pour la réalisation d'écrans plats dans un premier temps et des modules photovoltaïques dans un deuxième temps. En 2012, la meilleure cellule a été communiquée par LG Solar avec un rendement qui atteint 13.4%.

Nous sommes donc dans une filière très dynamique avec beaucoup d'entreprises qui se lancent dans la production (ramp up) et avec de très grandes possibilités d'augmentation du rendement [4-5].

b) Les filières non silicium : CIGS et CdTe

Dans cette catégorie, deux filières se distinguent l'une basée sur le tellure de cadmium (CdTe) et l'autre sur les alliages Cuivre-indium/gallium-Sélénium (CIGS) [6]. Cette voie est motivée par l'utilisation de matériaux mieux adaptés en couches minces et présentant de haut rendement, à coût relativement bas.

Concernant le CIGS, les rendements ont atteint 19,9% en laboratoire et 17.4% sur des modules commerciaux [7]. Cependant, cette technologie se heurte à la disponibilité des éléments rares comme l'indium, le tellure, le galium ou le germanium et ne peut répondre seule à un développement massif mondial des panneaux solaires PV en couches minces sans silicium. Plusieurs pistes s'orientent vers l'Al pour remplacer les matériaux chers comme l'InGa ou encore la réduction de l'épaisseur de la couche active.

Par ailleurs, les cellules CdTe affichent des rendements intéressants étant donné leurs caractéristiques, ce qui explique probablement leur succès actuel. La simplicité chimique du matériau à base de tellure de cadmium, sa stabilité et ses propriétés thermo-physiques en font un matériau attractif. Elles ont pris un véritable essor ces dernières années, notamment grâce à leur commercialisation par l'entreprise américaine First Solar.

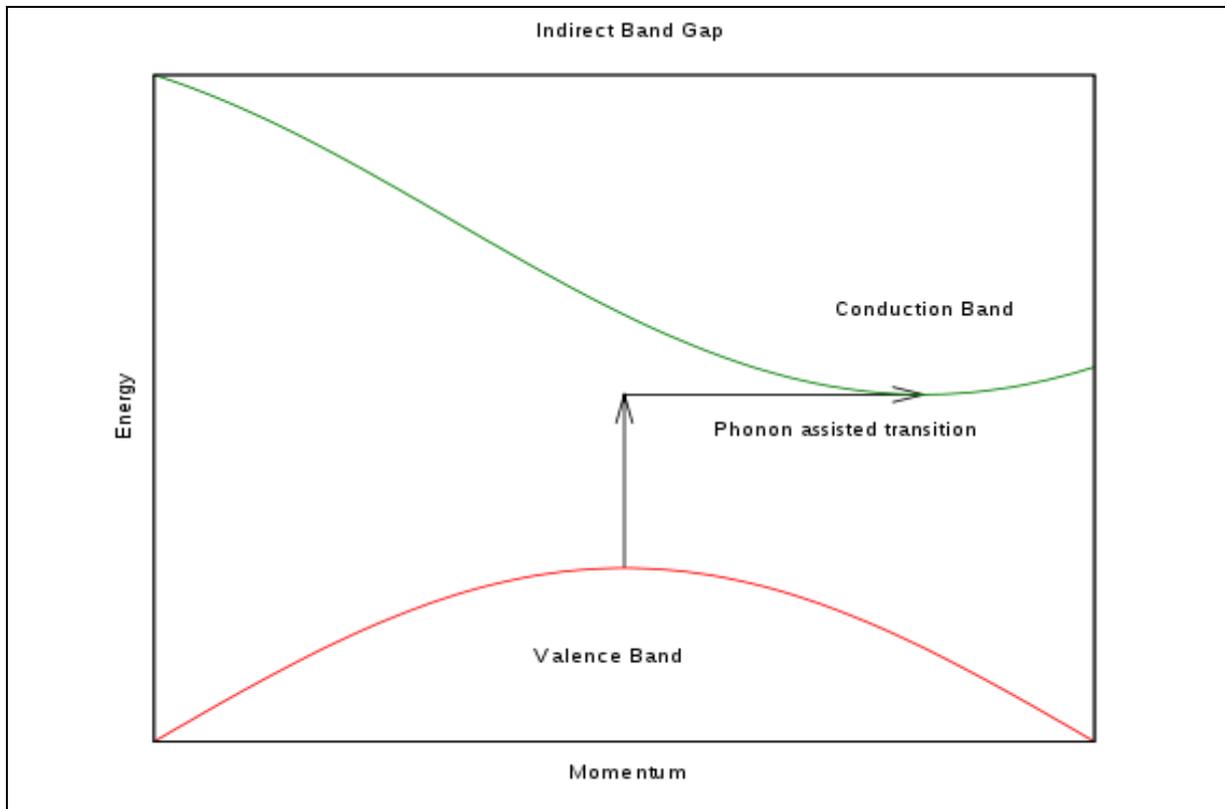
Un rendement record de 18,7 % a été atteint en 2013 par une cellule expérimentale de First Solar, rendement confirmé par le National Renewable Energy Laboratory (NREL) [8]. Les panneaux commercialisés ont quant à eux des performances moindres, de l'ordre de 12,5 %. Deux problèmes majeurs se posent avec cette technologie. Le tellure est un élément rare et pose également question car il s'agit d'un élément toxique pouvant s'accumuler le long de la chaîne alimentaire. L'utilisation de CdTe dans les modules photovoltaïques est en fait beaucoup moins inquiétante que d'autres utilisations du cadmium, par exemple dans les batteries Ni-Cd. Contrairement aux wafers de siliciums, les cellules ne peuvent pas être extraites et réutilisées presque telles quelles. Elles doivent impérativement repasser par une étape métallurgique. First Solar estime que ce traitement pourrait également convenir aux cellules de type CIS (Cuivre-Indium-Sélénium). D'autres fabricants, comme Würth Solar, travaillent plus spécifiquement sur cette question.

La figure I.9 illustre le cas de la famille chalcopyrite $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ et CdTe avec deux types de semi-conducteurs : Gap direct et indirect en fonction de leur diagramme de band. La variation du gap de la structure $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en fonction de x présente un avantage par rapport au Si.

- Pour $x = 0$, la structure chalcopyrite CuInSe_2 a un gap de 1,04 eV
- Pour $x = 1$, la structure chalcopyrite CuGaSe_2 a un gap de 1,68 eV

D'où l'intérêt de faire une multi hétérojonction ou une jonction possédant un gradient de taux de gallium.

La dispersion énergétique du semi-conducteur utilisé est définie ici par l'énergie du diagramme E et le vecteur d'onde K. Le semi-conducteur est dit direct lorsque le minimum de la bande de conduction se situe au-dessus de maximum de la bande de valence. En effet, lorsqu'un matériau de type direct, dans notre cas le $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, est éclairé sous rayonnement, l'absorption d'énergie photonique engendre des paires de porteurs électrons-trous dans la bande de valence. En conservant sa quantité de mouvement K, le transfert d'électrons vers la bande de conduction a plus de chance que celui dans un matériau de gap indirect. C'est pourquoi ce type de cellules pourrait atteindre des rendements satisfaisants.



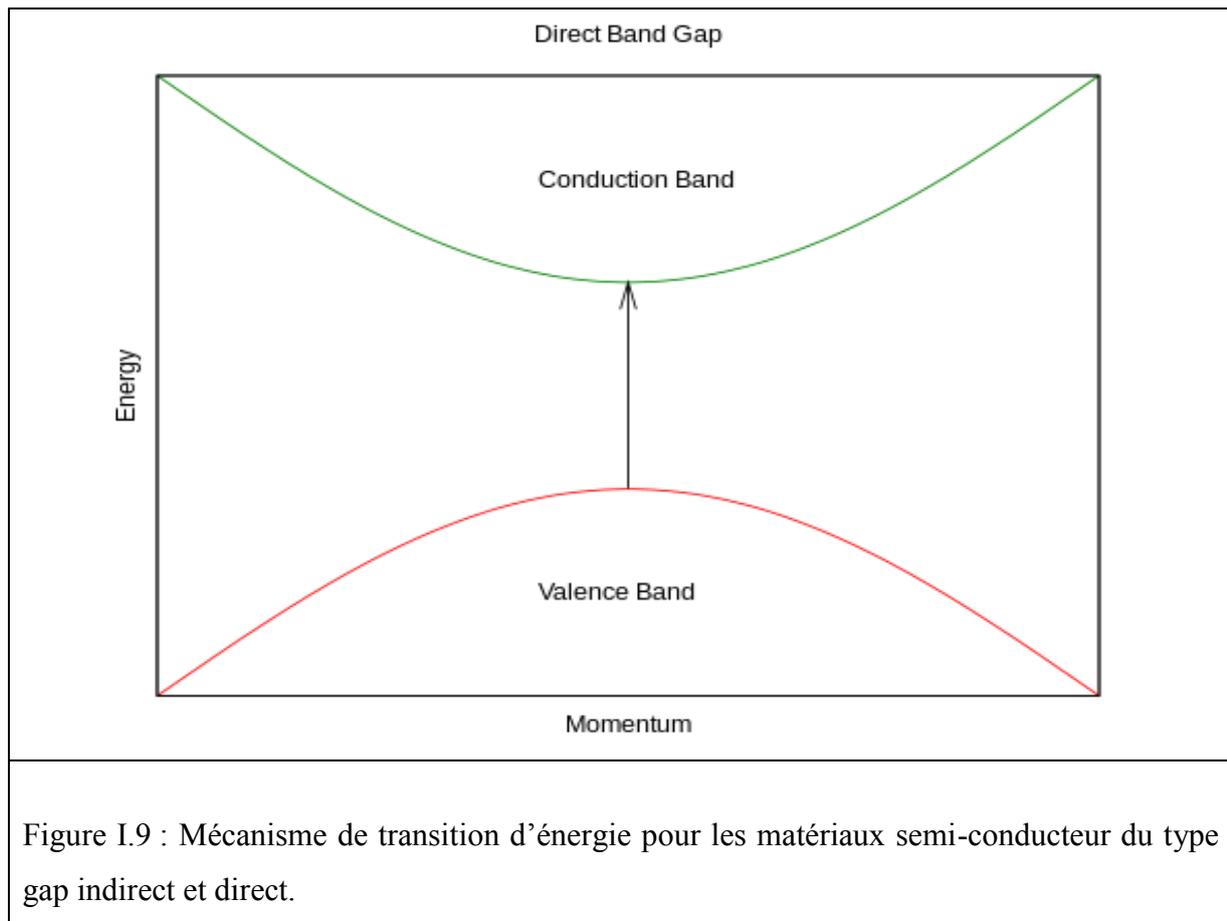


Figure I.9 : Mécanisme de transition d'énergie pour les matériaux semi-conducteur du type gap indirect et direct.

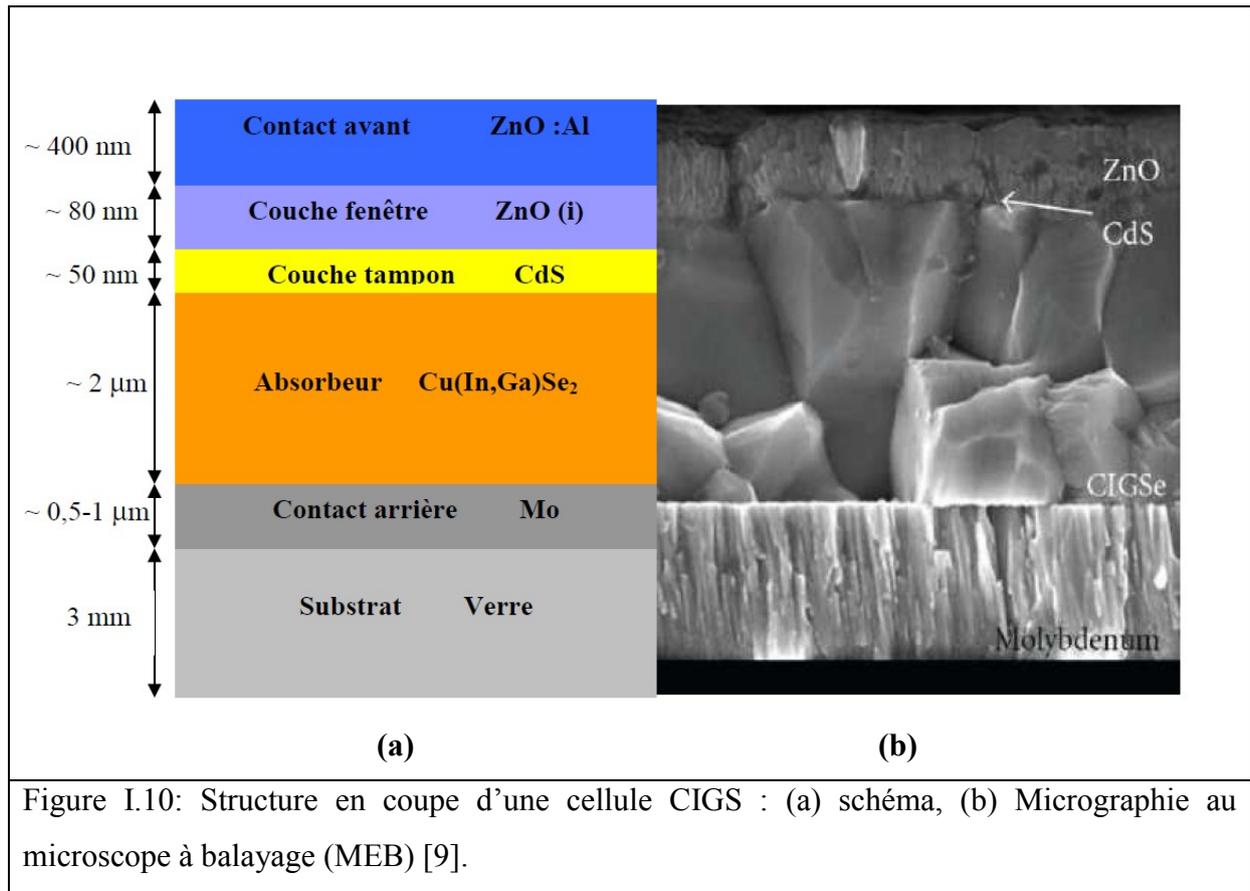
3. La structure principale d'une cellule solaire CuInGaSe₂

Le CuInGaSe₂ est le matériau clé dans les cellules CuInGaSe₂ c'est pourquoi ses propriétés structurales et optoélectroniques ont fait l'objet de plusieurs études. La performance de ces cellules dépend considérablement de la structure du matériau, du dopage utilisé, de l'insertion du Ga ou encore des différentes interactions produites aux deux interfaces de cette couche, CuInGaSe₂/Mo et Cds/ CuInGaSe₂.

De nombreuses études ont montré que les meilleurs rendements étaient obtenus par augmentation de la largeur de bande interdite au niveau de ces interfaces avant et arrière du CIGS. Ce double gradient de largeur de bande interdite peut être obtenu par augmentation du taux de gallium vers la face arrière du CIGS et augmentation du taux de gallium ou de soufre vers la face avant, selon la méthode d'élaboration de dépôt.

a) Constitution d'une cellule

La figure I.10 suivante montre la constitution d'une cellule de CuInGaSe₂, sur un substrat de verre (SLG soda lime glass est le substrat le plus souvent utilisé), où on dépose les couches d'empilement dans l'ordre suivant :



i). Quelques centaines de nanomètres de Mo déposé par pulvérisation cathodique Radio-Fréquence (RF) ou par courant continu (DC). Grâce à sa bonne adhésion au verre et à une excellente conductivité électrique, le molybdène constitue le matériau de contact retour des cellules solaires CIGS. Toutefois, lorsqu'il est exposé aux atmosphères corrosives, le molybdène est sujet à l'oxydation. Le rôle de cette couche est décrit précisément dans le sous chapitre 1.3.3. ci-dessous.

ii). Une couche active (l'absorbeur) de CuInGaSe₂ d'une épaisseur de l'ordre de 2 μm, déposée par pulvérisation RF ou le plus souvent par co-évaporation, suivi d'un recuit *in-situ* sous flux d'H₂Se ou dans une atmosphère enrichie en Se. L'absorbeur est la partie de la cellule dans laquelle les photons vont être convertis en paires électrons-trous. L'épaisseur de la couche varie de 1,5 à 3 μm. Celle-ci est déposée sur un film de Mo, lui-même préalablement déposé sur un substrat de verre. Les différentes interactions de cette couche avec ces derniers sont décrites dans le sous chapitre 1.3.1 ci-dessous. La méthode de l'élaboration des cellules utilisées dans cette étude est détaillée ultérieurement dans le chapitre II.

iii). Une couche tampon (CdS) d'une épaisseur d'environ 100 nm déposée par la voie d'un bain chimique. Cette couche est un semi-conducteur de type N. Ce revêtement dur joue le rôle de protection de la couche absorbante CuInGaSe_2 contre le bombardement ionique lors du dépôt de la couche d'oxyde (ZnO) appelée couche fenêtre. En effet, son gap élevé (2,4 eV) laisse passer toute la lumière visible. A l'interface ZnO- CuInGaSe_2 , une jonction P-N est établie pour créer un champ électrique favorisant ainsi le mouvement d'électrons au sein de la couche de CuInGaSe_2 . Cette couche pourrait aussi désactiver les propriétés de surface [10].

D'autre part, le rendement des cellules CIGSe_2 est lié à la couche tampon [11]. Cette couche est souvent intrinsèque ou de type légèrement dopée n. L'abandon de la couche tampon provoque des instabilités dans la cellule. Les couches les plus fréquemment utilisées sont CdS, ZnS, ZnSe, ZnO, (Zn,Mg)O, In_2S_3 .

i). Une couche conductrice transparente d'oxyde (AZO) dopée en Al ($E_g = 4$ eV). Elle est déposée par pulvérisation (RF) d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. Son rôle est de séparer les contacts métalliques entre la grille et la couche tampon CdS. L'épaisseur de cette couche fenêtre devrait être bien contrôlée afin d'assurer le passage de lumière jusqu'à la couche active de CuInGaSe_2 . Dans l'industrie, une seconde couche oxyde de Zn non dopée ($E_g = 3.3$ eV) est déposée entre la couche tampon CdS et la couche fenêtre. Son rôle est de minimiser le courant de fuite éventuelle au niveau de la jonction. Cependant, dans les laboratoires de recherche où la taille du substrat est petite, la présence de cette couche n'est pas indispensable selon la technique de synthèse utilisée en raison d'un nombre limité de défauts.

ii). Une grille de contact (Al-Ni) est réalisée par canon à électron ou par pulvérisation cathodique. Quant au nickel, il est déposé directement sur la couche d'AZO avec une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette couche permet de récolter au maximum les porteurs dégénérés dans la couche active en raison d'une meilleure résistivité. Elle est suivie par une dernière couche d'aluminium de quelques microns, assurant ainsi un contact ohmique.

b) Choix du substrat

Le choix du substrat est important et son utilisation varie selon la technique de synthèse appliquée. En générale, le SLG est le plus adapté en recherche pour trois raisons principales :

- Un coefficient de dilatation thermique qui s'adapte à la croissance du film de CuInGaSe_2 à haute température. En effet, au cours de la phase de refroidissement, des contraintes dans le CIGS peuvent être développées mais restent limitées sur ce type de substrat.
- - Une faible rugosité par rapport aux autres substrats où l'on applique de CaO et Na_2O pour atteindre une échelle de l'ordre de 1/10. Par ailleurs, il a été souligné par plusieurs chercheurs [12-15], l'importance de sodium dans le substrat qui joue un rôle crucial dans la performance des cellules solaires chalcopyrites en raison de sa diffusion vers le CIGS lors de l'étape de recuit. [12]
- Une meilleure adhérence à haute température permettant de minimiser le courant de fuite dans les couches déposées.

De nombreux substrats métalliques sont également utilisés [16]. Ils ont l'avantage de bien résister aux températures rencontrées lors de la synthèse du CIGS, sont plus légers que le verre, et leur caractère souple permet de les utiliser dans des procédés « roll-to-roll », durant lequel le substrat est déroulé au fur et à mesure du procédé de fabrication et les différentes étapes sont réalisées en continu. Les substrats métalliques utilisés peuvent être l'acier inoxydable, l'Al, le Ti ou le Cu. Les meilleurs rendements obtenus pour ces substrats sont de 17,7 % sur de l'acier inoxydable [17] et 16,2 % sur du titane [18] pour un procédé de co-évaporation, 17,1 % sur de l'aluminium pour un procédé d'impression [19]. L'utilisation de tels substrats nécessite le plus souvent le dépôt d'une couche barrière de façon à éviter la diffusion des atomes métalliques dans le CIGS lors de l'étape de traitement thermique [20], ce qui peut détériorer le rendement des cellules [21]. Les couches barrières les plus couramment utilisées sont l'alumine Al_2O_3 , la silice SiO_2 , et le nitrure de silicium Si_3N_4 , mais elles peuvent aussi être à base de ZnO . Notons que cette couche barrière peut également être utilisée sur du verre sodocalcique afin de contrôler exactement la quantité de sodium dans le CIGS, en empêchant sa diffusion du verre et en l'introduisant lors de la synthèse du CIGS par un autre intermédiaire, tel que NaF [22-25].

Une alternative aux substrats métalliques réside dans certains polymères résistants à la température, comme les polyimides. Ils ont l'avantage d'être légers et flexibles, et ne nécessitent pas le dépôt de couche barrière. Néanmoins, la température maximale pouvant être appliquée sur ce type de substrat n'excède pas 450°C, contre 550°C pour un procédé normal de synthèse du CIGS. Le dépôt de la couche de Mo, qui induit des contraintes mécaniques sur les substrats, tend à courber ces substrats souples, mais ce problème peut être contourné en déposant une couche de matériau (comme du titane ou du molybdène) sur la face arrière [10]. La limitation de la température de procédé a longtemps été considérée comme un frein pour une croissance optimale du CIGS, étant notamment à l'origine de la formation de petits grains, mais un rendement de 18,7 % obtenu par Chirilă. [26] a démontré que ce facteur n'était pas limitant.

c) La couche de molybdène

Comme le substrat, le contact arrière métallique joue également un rôle important et doit répondre à des critères physico-chimique et mécanique. Il doit notamment être un bon conducteur électrique, résister aux températures élevées rencontrées lors du procédé de fabrication du CIGS et assurer une bonne adhésion au niveau de l'interface. De plus, la conductivité du contact arrière affecte considérablement l'efficacité de l'ensemble la cellule solaire CIGS. C'est la raison pour laquelle plusieurs chercheurs ont soumis cette propriété du matériau à un examen approfondi [27-31]. Les principales influences sur la conductivité électrique de couches de molybdène dans des cellules CIGS sont les impuretés de substitution telles que le fer, le nickel ou chrome. A des niveaux élevés de contamination, la présence d'atomes de ces matériaux peut réduire la conductivité électrique du film mince en molybdène de plus de 40%. Aujourd'hui, on utilise des cibles de pulvérisation extrêmement pures ce qui permet aux fabricants de CIGS d'éviter tous les problèmes de ce genre.

L'influence des dépôts de la couche molybdène sur la conductivité électrique s'explique par la formation des dislocations pendant la période de réalisation. La présence de ces défauts induit des distorsions du réseau cristallin qui réduisent la conductivité électrique de près de 14%. Cet effet peut être réduit de façon notable en utilisant une température élevée de l'ordre de 150 °C plutôt que température ambiante.

Les différentes interactions du Mo au sein de la cellule ont été décrites par plusieurs chercheurs en mettant l'accent sur les phénomènes de diffusion et leurs impacts sur la nature et la composition physico-chimique de l'interface Mo/CIGS [16]. Ainsi, la concentration en Na dans le molybdène est plus importante dans la partie arrière du molybdène (partie en

contact avec le verre), mais il est également présent dans l'absorbeur, montrant ainsi sa diffusion sur toute l'épaisseur du molybdène [32]. D'autres travaux ont montré que cet élément se trouve principalement au niveau des joints de grains et ne diffuse pas de façon significative dans les grains eux-mêmes [33-35]. Par ailleurs, la diffusion du Se dans le Mo a permis la formation d'un nouveau composé MoSe_2 à l'interface Mo/CIGS mais aussi à l'arrière de la cellule. Selon Kohara [36], la présence de cette couche permettrait une meilleure adhésion entre le Mo et le substrat du verre. Elle serait également responsable d'un bon contact ohmique (faible résistivité) à l'interface Mo/CIGS. C'est la raison pour laquelle le contrôle des paramètres de recuit joue un rôle important dans ce type de recombinaison à l'interface. Nous présenterons en Chapitre II le détail des conditions de recuit utilisé dans nos travaux.

d) Les techniques d'élaboration du CIGS

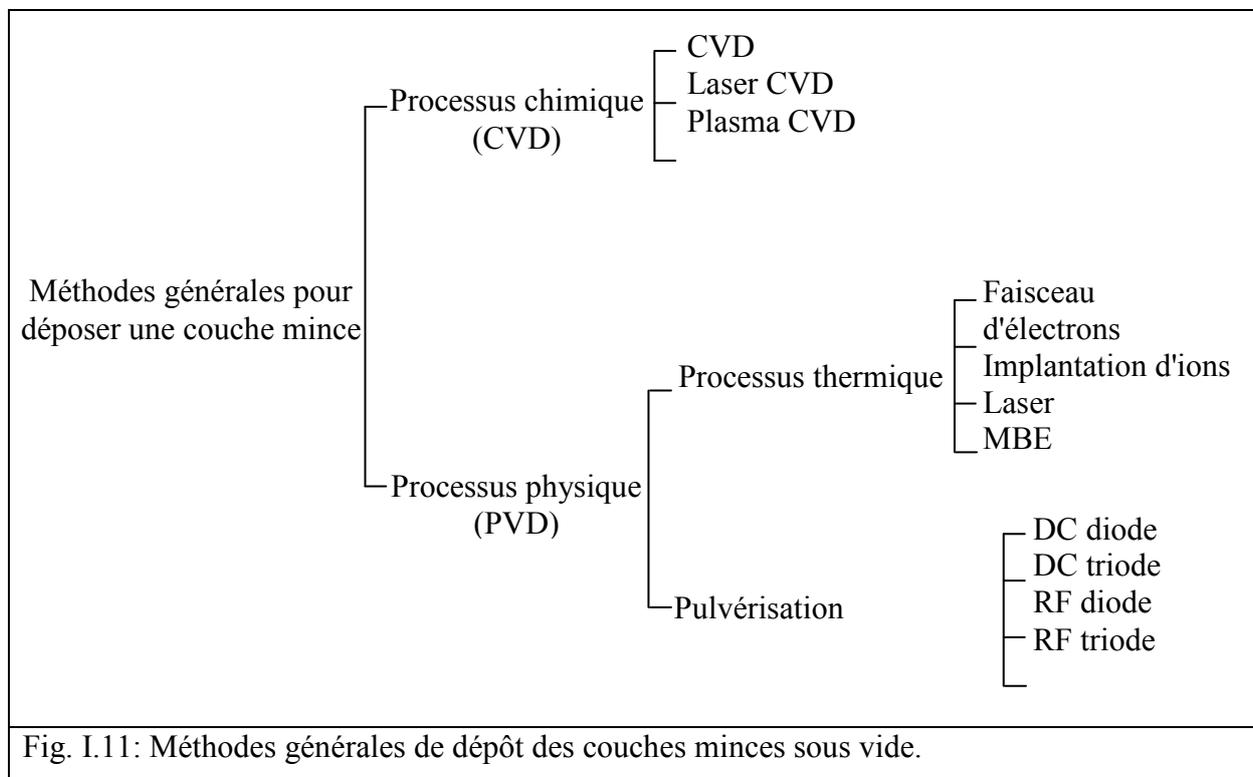
Les techniques actuelles de préparation de CIGS se divisent en trois grandes catégories : la co-évaporation, le procédé de sélénisation/sulfuration de précurseur métallique et les procédés de fabrication atmosphérique. Le contact arrière (c'est-à-dire la couche de molybdène) est déposé par pulvérisation cathodique. La sélénisation (l'électrodéposition ou la pulvérisation suivie d'une exposition à un gaz contenant du sélénium), la co-évaporation ou la pulvérisation réactive sont ensuite utilisées pour déposer la couche absorbante. La strate tampon naturellement dopée n est adjointe via un bain chimique. Enfin, la couche fenêtre (conducteur supérieur transparent) est toujours déposée par pulvérisation. La meilleure cellule CIGS a été fabriquée par co-évaporation.

La plupart de ces procédés impliquent l'utilisation répétée de hautes températures ou l'obligation de travailler sous une atmosphère protectrice à de faibles pressions (environ 10-8 mbar). Ces quelques points font rapidement grimper les coûts de fabrication. Des alternatives moins onéreuses existent, mais les cellules produites présentent des rendements moindres.

Ainsi, les cellules CIGS peuvent également être fabriquées par impression. Dans ce cas, les éléments requis sont immergés sous forme de nanoparticules dans une encre. Une imprimante spécifique est alors employée pour déposer les différentes couches composant les cellules, à température ambiante et dans un environnement classique (pas de vide, d'atmosphère inerte, etc.). Les structures produites par impression affichent donc un rendement inférieur aux autres. Néanmoins, ce procédé de fabrication a l'avantage d'accélérer la production et de rentabiliser au mieux l'utilisation des matériaux.

Les différentes couches peuvent être déposées par frittage. Des nanoparticules sont étendues par un système d'électro pulvérisation sur des précurseurs puis chauffées, mais sans que leur température de fusion soit atteinte. Elles vont alors se souder entre elles, et ainsi assurer une cohésion dans les couches déposées [37].

Le choix de la méthode s'avère important pour allier facilité de mise en œuvre et qualité du matériau. Nous nous limiterons dans cette partie de présenter brièvement les deux principales techniques en phase vapeur chaude et froide : CVD (Chemical Vapor Deposition) et PVD (Physical Vapor Deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.11.



◆ Co-évaporation thermique à partir des sources élémentaires

La co-évaporation thermique est une technique permettant d'évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. D'abord, on dispose de creusets chauffés par effet joule dans lesquels on place les matériaux élémentaires à déposer. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} mbar). Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'au substrat. Il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement

plus froide que l'atome il y a condensation définitive. Le rapport de flux des atomes évaporés dépend de la température portée par le creuset.

La qualité du dépôt est régie par la pression résiduelle dans l'enceinte ($< 10^{-6}$ mbar). En effet, un vide poussé favorise un libre parcours moyen très court des particules évaporées en raison du nombre limité d'interactions.

Un schéma de principe de cette technique est présenté dans la Figure I.12 suivante :

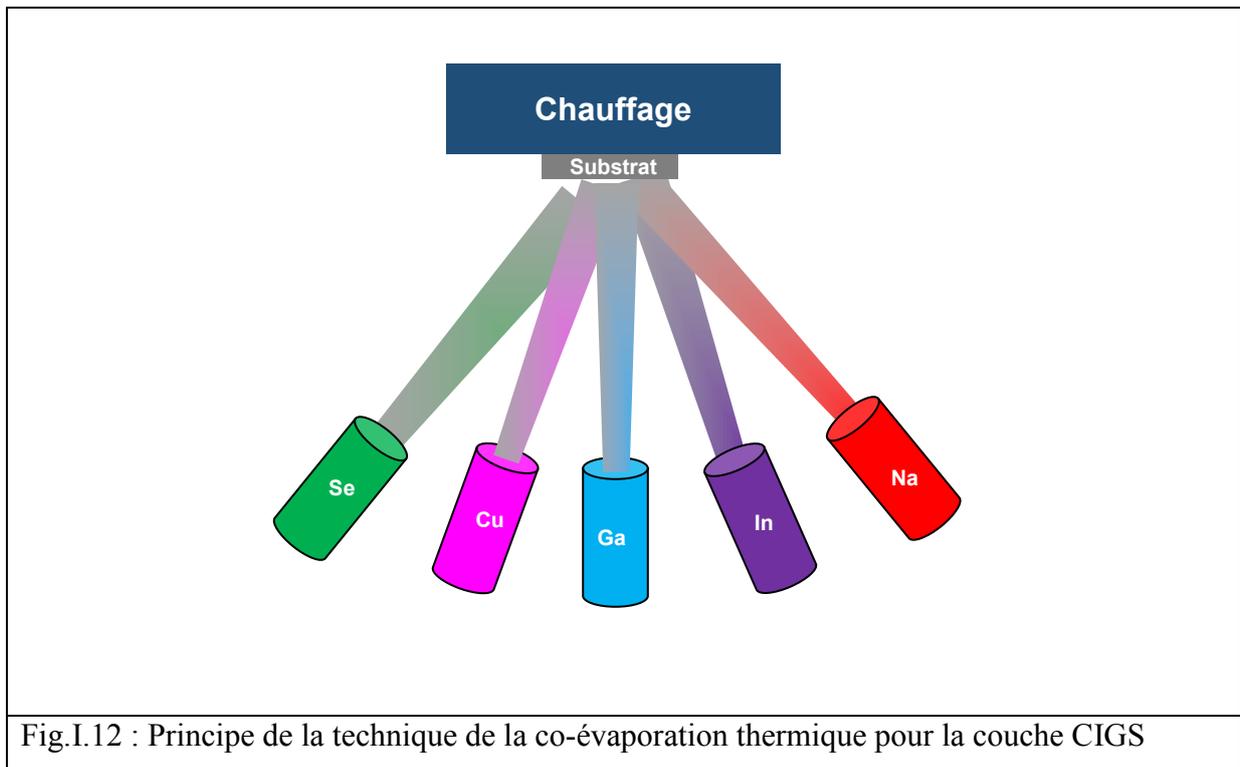


Fig.I.12 : Principe de la technique de la co-évaporation thermique pour la couche CIGS

Cette méthode conduit à une marge de manœuvre aisée sur le rapport de $Ga/(Ga+In)$. Ce dernier permet d'obtenir un diagramme de bande mieux adapté au spectre de rayonnement incident. Très récemment, grâce à cette technique, des rendements élevés ont été réalisés par ZSW (20.8%) et NREL (20.3%) [2].

Le procédé de dépôt est composé de trois phases comme illustré dans la figure I.13 suivante:

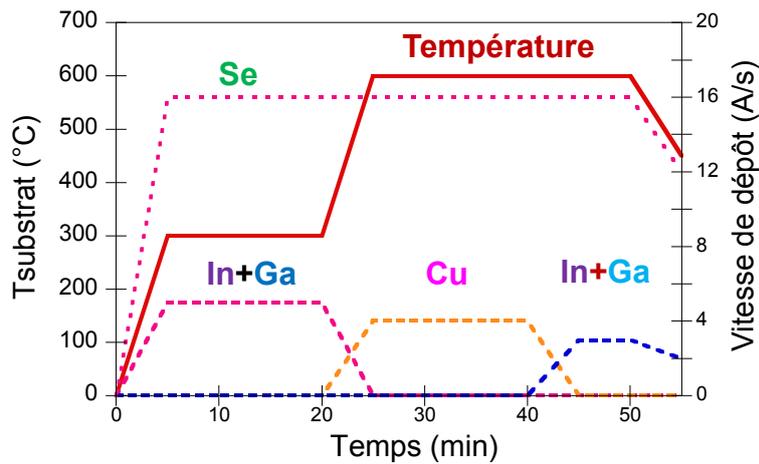


Figure I.13 : Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation [38].

- Phase I : dans un premier temps, l'indium et le gallium sont tout d'abord évaporés sur un substrat de verre chauffé à environ 300 °C en présence d'un excès de sélénium. A cette température, les atomes s'associent entre eux et un précurseur de $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ se forme dans le film.
- Phase II : la température de substrat est remontée ensuite à environ 550°C. Une fois cette température est atteinte, l'enrichissement pourrait débiter avec une évaporation progressive du cuivre tout en gardant un flux de sélénium constant. L'arrivée des atomes de cuivre et de sélénium crée des îlots en phase liquide ($\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_2$). Cette forme conduit à la diffusion des atomes dans le film et permet ensuite la croissance des composites de la famille chalcopyrite.
- Phase III : à la fin de la deuxième phrase, la composition chimique de dépôt est généralement riche en cuivre. A noter qu'une couche légèrement déficitaire en cuivre améliore à la fois la qualité d'absorption et la géométrie de la surface de dépôt. Dans cette phase, l'indium et le gallium sont à nouveau déposés en présence d'un excès de sélénium afin de modifier la composition globale du dépôt réalisé.

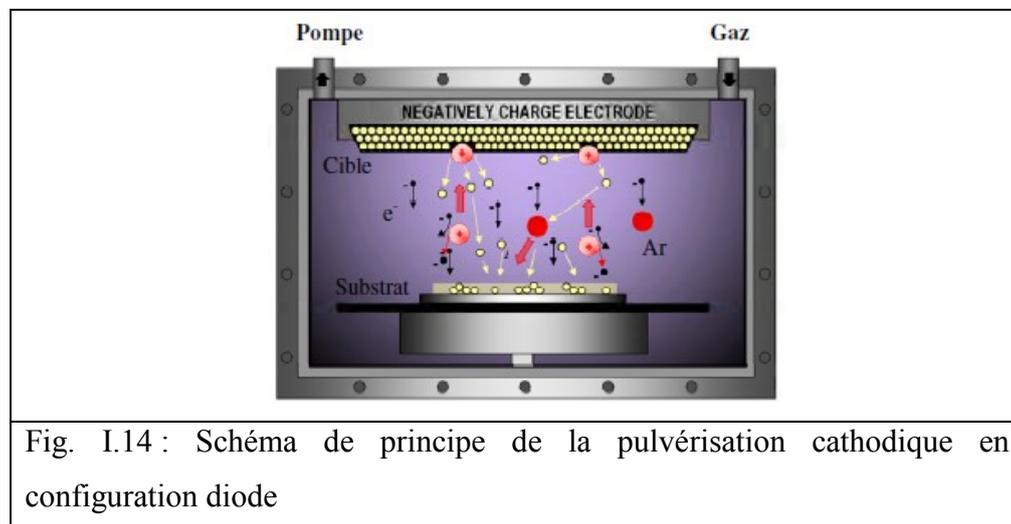
Cette technologie est relativement mature et déjà utilisée dans des entreprises comme Würth Solar. Le produit commercialisé aujourd'hui (substrat de 60x120 cm²) présente un rendement de l'ordre de 13%. Par contre, cette technologie présente deux inconvénients majeurs à savoir :

- Une vide poussé exigeant une importante consommation énergétique,

- Une variation, dans la concentration des éléments évaporés en profondeur, très difficile à contrôler notamment sur des substrats de grandes dimensions.

◆ Pulvérisation cathodique

Le dépôt en phase PVD présente beaucoup d'avantages par rapport à celui réalisé par voie CVD pour plusieurs raisons : films plus denses, bonne stœchiométrie, processus facile à contrôler, reproductibilité des systèmes réalisés, faible contamination liée à un vide très poussé... Les systèmes de pulvérisations cathodiques font partie de ces procédés de dépôt qui bénéficient d'une très grande popularité notamment en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau d'une réalisation multicouche et de la vitesse de dépôts, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre car ils permettent de pulvériser une large palette de matériaux à température ordinaire. (Laboratoire de Thermocinétique UMR CNRS 6607, La Roche Sur Yon). On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Alors que dans le cas de la pulvérisation réactive, l'atmosphère de plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif avec l'argon, comme par exemple l'oxygène O_2 ou l'azote N_2 [44-47]. (Institut des Matériaux Jean Rouxel UMR CNRS 6502, Nantes). Dans tous les cas, la cible utilisée peut être constituée d'un matériau simple ou d'un composé.



La particularité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules plus ou moins énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétro-diffusés, électrons secondaires,...). Ainsi, le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité

d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface et de la mobilité des atomes. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat.

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison complexe de processus de nucléation et de croissance qui dépendent considérablement des paramètres de dépôt. Ainsi plusieurs études ont traité l'influence de ces paramètres sur la croissance des couches, la composition chimique ou encore la microstructure. Le rendement d'une cellule se trouve directement lié aux variations de pression et/ou température produites dans l'enceinte. A basse pression, par exemple, des couches très peu rugueuses et denses peuvent être obtenues même pour les faibles températures de dépôt. Le changement de la microstructure se produit pendant la phase de croissance des films et affecte les propriétés électriques, thermophysiques et mécaniques des films. Ce phénomène a été étudié de près par A. Andres qui propose un modèle de structure amélioré par rapport à celui de Thornton. [48-50].

La figure I.15 présente l'effet des conditions de dépôt sur la variation de la structure en lien avec le libre parcours moyen des particules pulvérisées. L'axe de la pression d'argon a été remplacé par un axe logarithmique d'énergie E décrivant les effets de déplacement et d'échauffement causés par l'énergie cinétique du bombardement des particules. La recherche d'une zone dense présentant une microstructure fine et des plans cohérents est primordiale pour la durabilité de la cellule CIGS. Cette technique présente donc l'avantage d'avoir une stoechiométrie contrôlée des couches d'empilement déposées.

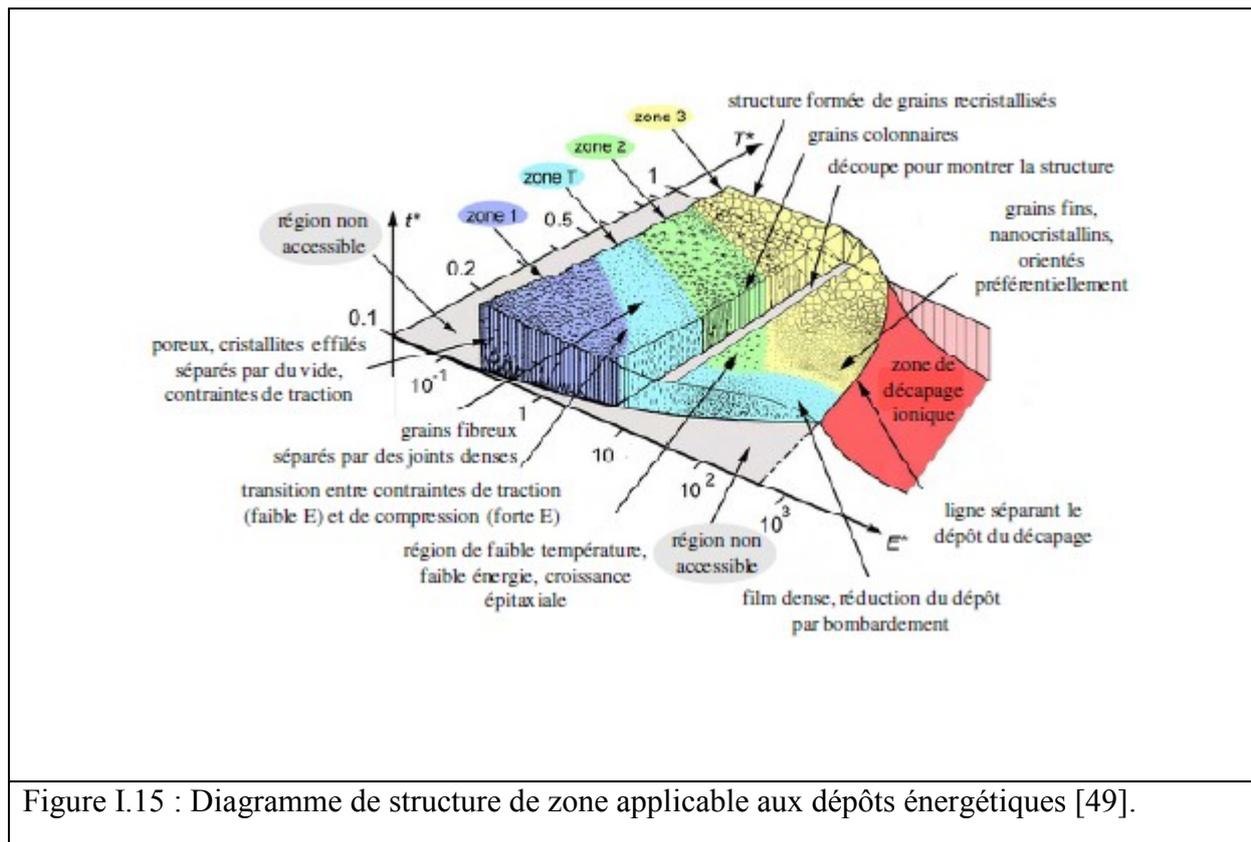


Figure I.15 : Diagramme de structure de zone applicable aux dépôts énergétiques [49].

◆ Nouvelles technologies photovoltaïques

i). Cellule CZTS :

De nouveaux matériaux sont déjà en cours de développement en prévision de la pénurie probable d'indium. Cependant, ces matériaux sont moins efficaces en termes de rendement jusqu'à maintenant. Une alternative exploitant le principe de la jonction p-n se démarque néanmoins depuis la fin des années 2000 : la cellule CZTS. Elle renferme en réalité un absorbeur constitué de Cu, de Zn, de Sn, de S et de Se, de formule $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$. [37].

Cette cellule possède des propriétés optiques et électroniques similaires à celle au CIGS, tout en ayant l'avantage d'être composée d'éléments abondants (à l'inverse du tellure ou de l'indium) et non toxiques pour la santé ou l'environnement (la couche CdS peut être remplacée). Par ailleurs, ses constituants de base seraient cinq fois moins coûteux que ceux de la filière CIGS.

La structure et la fabrication des cellules CZTS et CIGS sont similaires. Seules les conditions optimales d'assemblage varient d'une filière à l'autre. Les substrats peuvent eux aussi être rigides ou souples.

Les cellules CZTS peuvent être fabriquées sous vide en utilisant la pulvérisation cathodique, la co-évaporation ou le dépôt laser pulsé (PLD pour pulsed laser deposition, aussi

appelé ablation laser pulsé). Dans ce dernier cas, un puissant faisceau laser se charge d'ablater la matière à déposer pour la transformer en une vapeur. Celle-ci peut ensuite se condenser sur la pièce à revêtir. Petit détail important : le CZTS se dégrade s'il est chauffé sous vide à plus de 500 °C. Notons que les rendements actuels des cellules CZTS produites par ce procédé sont faibles, moins de 1 %.

Sans avoir recours au vide, les cellules peuvent être assemblées par électrodépôt, par impression, par des pyrolyses par spray (les différents éléments sont projetés sur un support chauffé) ou par un procédé sol-gel (grâce à de simples réactions chimiques).

ii). Cellule solaire organique :

On utilise de aujourd'hui des matériaux organiques dans le domaine de l'optoélectronique, avec des perspectives d'électronique organique voire moléculaire, pour l'éclairage à l'aide de diodes électroluminescentes organiques (OLED : Organic Light-Emitting Diode). Bien que les optimisations des matériaux à mettre en œuvre ne soient pas les mêmes, le domaine du photovoltaïque bénéficie depuis quelques années des avancées technologiques de l'optoélectronique. Ainsi, bien que cette filière soit vraiment récente, les progrès annuels sont spectaculaires. Les matériaux organiques, moléculaires ou polymères, à base de carbone, d'hydrogène et d'azote, sont particulièrement intéressants en termes d'abondance, de coût, de poids et de mise en œuvre. [51-52].

Ces structures sont peu onéreuses, tout en étant faciles à produire et à manipuler. Elles sont par ailleurs dégradables, ce qui autorise leur intégration dans des objets jetables. Il s'agit donc d'une technologie propre. Leur légèreté (moins d'un gramme par mètre carré pour certaines) et leur souplesse permettent également leur installation dans des lieux uniques, par exemple à l'intérieur de vitres, surtout lorsqu'elles font moins d'un millimètre d'épaisseur.

Comme les semi-conducteurs, ils possèdent des niveaux d'énergies susceptibles d'absorber les photons en créant des paires électron-trou utilisables grâce à des transitions entre les niveaux dits HOMO (Highest occupied molecular orbital) et des niveaux dits LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital). En l'absence de séparation, les paires électron-trou peuvent se recombiner en émettant des photons de la longueur d'onde correspondante (fluorescence, luminescence) plutôt que se convertir en chaleur comme vu précédemment pour les filières inorganiques. La séparation des charges reste encore aujourd'hui un des points bloquants pour être effectuée efficacement. Si elles peuvent être séparées et transportées vers un circuit extérieur grâce à deux phases adjacentes, on obtient alors des cellules photovoltaïques d'un nouveau type tel que celle présentée en figure I.16.

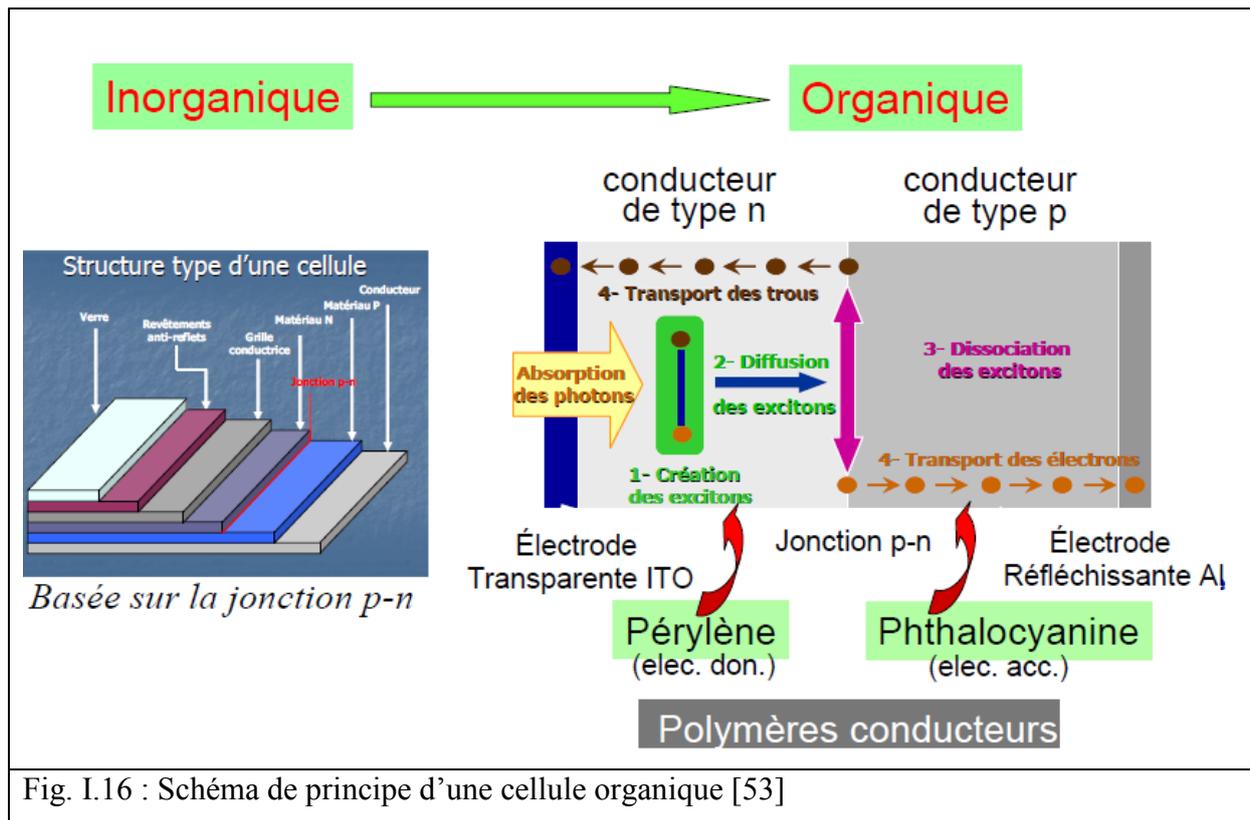


Fig. I.16 : Schéma de principe d'une cellule organique [53]

Nous présenterons dans le chapitre suivant le principe de la technique de pulvérisation utilisée (RF et DC) dans nos travaux pour la réalisation de nos échantillons à base de couches minces Mo et CIGS.

III. CONCLUSION DU CHAPITRE

Pour s'implanter durablement dans le marché du photovoltaïque, les technologies en couches minces doivent continuer leurs efforts de recherche et développement pour augmenter les rendements tout en diminuant les coûts de fabrication. Cet effort est particulièrement soutenu dans la filière du CIGS, matériau en couches minces le plus prometteur en termes de rendements, mais dont le coût de fabrication reste encore plus élevé que celui de la filière CdTe.

Quelle que soit la technique utilisée, le point essentiel de recherche et développement des cellules photovoltaïques est :

- ◆ Réduire l'épaisseur du semi-conducteur afin de réduire la consommation du matériau première.
- ◆ Utiliser des matériaux peu chers pour remplacer les éléments rares
- ◆ Améliorer le rendement de la cellule,
- ◆ Utiliser des concentrateurs pour augmenter le flux lumineux sans surcoût important.

IV. RÉFÉRENCES

- [1] IPEuropean Photovoltaic Industry Association (IPEA). Market report for photovoltaics 2013-2017.
- [2] M.A. Green, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 827–837. Solar cell efficiency tables (version 42).
- [3] T. Kinoshita, D. Fujishima, A. Yano, A. Ogane, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, N. Tokuoka, H. Kanno, H. Sakata, M. Taguchi, E. Maruyama. *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg (2011) 871-874. The approaches for high efficiency HIT solar cell with very thin (<100mm) silicon wafer over 23%.
- [4] M. Rahmouni, *Thèse de doctorat*, Université d'Oran, Algérie, 2010. Etude des cellules photovoltaïques HIT en vue d'améliorer leur rendement.
- [5] S. Petibon, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, France, 2009. Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques.
- [6] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16 (2008) 235-239. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor.
- [7] E. Willam, U. Malm, T. Jarmar, O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20 (2012) 851-854. World-record Cu(In,Ga)Se₂-based thin-film sub-module with 17.4% efficiency.
- [8] A. Duchatelet, *Thèse de doctorat*, Université de Lille 1, France, 2012. Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électro dépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium.
- [9] F. Kessler, *Thin Solid Films*, 480 (2005) 491–498. Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells.
- [10] A. Duchatelet, *Thèse de doctorat*, Université de Lille 1, France, 2012. Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium.
- [11] J. Serhan, *Thèse de doctorat*, Université Paris Sud, France, 2009. Modélisation et caractérisation de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)(Se)₂, par spectroscopie de courant photo modulé. Corrélation avec d'autres caractérisations électriques.

- [12] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch, F. Karg, *Solid State Communications*, 107 (1998) 59-63. Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells.
- [13] F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 480 (2005) 491–498. Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells.
- [14] D. Rudmann, D. Bremaud, A. F. Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogg, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films*, 480-481 (2005) 55–60. Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures.
- [15] K. Granath, M. Bodegard, L. Stolt, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60 (2000) 279–293. The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells.
- [16] A. Duchatelet, *Thèse de doctorat*, Université de Lille 1, France, 2012. Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium.
- [17] F. Pianezzi, A. Chirilă, P. Blosch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, A.N. Tiwari, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20 (2012) 253–259. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier.
- [18] C.A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, R. Scheer, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 515-519. Transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control.
- [19] P. Reinhard, S. Buecheler, A.N. Tiwari, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119 (2013) 287-290. Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based photovoltaics.
- [20] D. Bremaud, A.N. Tiwari, *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milano, 2007. Flexible Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells and Technologies.
- [21] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wachter, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 431 (2003) 392–397. Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates.
- [22] K. Herz, F. Kessler, R. Wachter, M. Powalla, J. Schneider, A. Schulz, U. Schumacher, *Thin solid films*, 403 (2002) 384–389. Dielectric barriers for flexible CIGS solar modules.
- [23] G. Bilger, T. Voss, T. Schlenker, A. Strohm, *Surface and interface analysis*, 38 (2006) 1687–1691. High-temperature diffusion barriers from Si-rich silicon-nitride.
- [24] C.Y. Shi, Y. Sun, Q. He, F.Y. Li, J.C. Zhao, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 654–656. Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless-steel substrates covered with ZnO diffusion barriers.

- [25] M. Bodegard, J. Hedstrom, K. Granath, A. Rockett, L. Stolt, *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Nice, France, (1995) 2080 .Na precursors for coevaporated Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic films.
- [26] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y.E. Romanyuk, G. Bilger, A.N. Tiwari, *Nature Materials*, 10 (2011) 857-861. Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films.
- [27] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bar, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J.D. Denlinger, K. Ramanathan, R. Noufi, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6119–6122. Chemical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo/glass interfaces in thin film solar cells.
- [28] K. Granath, L. Stolt, M. Bodegard, A. Rockett, D.J. Schroeder, *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, Spain (1997) 1278. Sodium in sputtered Mo back contacts for CIGSe devices: incorporation, diffusion, and relationship to oxygen.
- [29] A. Rockett, J.S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M.M.A. Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol, *Thin Solid Films*, 372 (2000) 212–217. Na in selenized Cu(In,Ga)Se₂ on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances.
- [30] A. Rockett, K. Granath, S. Asher, M.M.A. Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol, V. Kapur, J.S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59 (1999) 255–264. Na incorporation in Mo and CuInSe₂ from production processes.
- [31] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67 (2001) 209–215. Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/MoSe₂/Mo structure.
- [32] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bar, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J.D. Denlinger, K. Ramanathan, R. Noufi, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6119–6122. Chemical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo/glass interfaces in thin film solar cells.
- [33] K. Granath, L. Stolt, M. Bodegard, A. Rockett, D.J. Schroeder, *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, Spain (1997) 1278. Sodium in sputtered Mo back contacts for CIGSe devices: incorporation, diffusion, and relationship to oxygen.
- [34] A. Rockett, J. S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M. M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson, and B. Basol, *Thin Solid Films*, 372 (2000) 212–217. Na in selenized Cu(In,Ga)Se₂ on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances.

- [35] A. Rockett, K. Granath, S. Asher, M.M.A. Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol, V. Kapur, J. S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59 (1999) 255–264. Na incorporation in Mo and CuInSe₂ from production processes.
- [36] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67 (2001) 209–215. Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/MoSe₂/Mo structure.
- [37] Q. Mauguit, *Journées nationales du photovoltaïque (JNPV) Futura-Sciences*, Dourdan, France, 2013. Les cellules photovoltaïques, cœur des panneaux solaires.
- [38] E. Romero, E.C. Calderon, P.B. Perez, G. Gordillo, *Brazilian Journal of Physics*, 36 (2006) 1050-1053. Phase identification and AES depth profile analysis of Cu(In,Ga)Se₂ thin films.
- [39] A. Morilhat, *Thèse de doctorat*, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, France, 2011. Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif.
- [40] M. Arab, *Thèse de doctorat*, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, France, 2009. Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC.
- [41] P. Briois, *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2005. Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire.
- [42] A. Daniel, *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2006. Revêtements minces Zn-Si-O et Ti-Si-O: élaboration au moyen d'un procédé plasma hybride pulvérisation cathodique-PECVD et caractérisation.
- [43] D. Horwat, *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2006. Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON.
- [44] J.F. Pierson, J. Jolly, *Matériaux* (2002). Caractérisation des films de nitrure de cuivre élaborés par pulvérisation magnétron réactive.
- [45] S.K. Kim, Y.H. Ahn, *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 772-775. Electrical resistance of Ti-B-Al-O thin films deposited by r.f. magnetron sputtering.
- [46] F.H. Lu, H.D. Tsai, Y.C. Chieh, *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 772-775. Plasma oxidation of Al thin films on Si substrates.

- [47] G.S. Chung, C.H. Kim, *Microelectronics Journal*, 39 (2008) 1560-1563. RTD characteristics for micro thermal sensors.
- [48] A. Chappelle, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, France, 2012. Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂.
- [49] A. Anders, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4087-4090. A structure zone diagram including plasma based deposition and ion etching.
- [50] J.A. Thornton, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11 (1974) 666. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings.
- [51] S. Petibon, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, France, 2009. Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques.
- [52] L. Bailly, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux 1, France, 2010. Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface.
- [53] J.M. Tarascon, *Chaire développement durable, année académique 2010-2011*. Le photovoltaïque : principe et filières inorganiques, organique et hybrides.

CHAPITRE II : PREPARATION DES
ECHANTILLONS CIGS PAR LA TECHNOLOGIE
DE PULVERISATION MAGNETRON ET LE
TRAITEMENT THERMIQUE

Pour la réalisation de nos échantillons, deux types de procédés ont été utilisés. Le dépôt des électrodes de Mo et d'Al est effectué par pulvérisation cathodique magnétron cathodique à courant continu au sein du laboratoire de Physique des Matériaux et Nanostructures (IMN, Université de Nantes). Quant à l'élaboration de la couche active, c'est-à-dire la couche CuInGaSe_2 , elle est déposée par pulvérisation RF dans le laboratoire LCM (GEPEA, IUT de la Roche Sur Yon). Ce chapitre s'intéresse, plus particulièrement, aux conditions de préparation et d'élaboration ainsi que la méthode de recuit choisie tout le long de ce travail.

I. GENERALITES SUR LA TECHNIQUE PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

1. Principe du plasma

Le plasma, tout comme le solide, le liquide ou le gaz, est un état de la matière. Par sa définition physique, un plasma est une phase de la matière constituée de particules neutres, chargées, d'ions et d'électrons.

Dans les conditions d'équilibre thermique d'un gaz, les électrons se trouvent aux états fondamentaux autour d'un noyau. Par conséquent, toutes les particules à l'intérieur de ce gaz se déplacent de manière aléatoire et échangent leurs énergies cinétiques par le biais de collisions. Ce gaz est théoriquement considéré comme un isolant parfait car il ne contient aucune particule chargée libre à l'intérieur.

Lorsqu'une polarisation très importante ou une température assez élevée est appliquée à ce milieu, les électrons dans les atomes obtiennent un niveau d'énergie suffisant pour s'arracher des noyaux et forment un nuage d'électrons extrêmement actif. Globalement neutre, le gaz montre une très bonne conductivité lorsque le nombre d'électrons libres par unité de volume est comparable à celui des molécules neutres. Cet état est appelé un plasma.

En physique statistique, l'énergie cinétique E_c d'une particule est donnée par la relation :

$$E_c = \frac{1}{2} MV^2 = \frac{3}{2} KT \quad (2.1)$$

où V est la vitesse de la particule, M la masse de la particule, K la constante de Boltzmann ($K=1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), et T la température absolue.

On définit ici T_i , T_e et T_n respectivement la température des ions, des électrons et des neutres dans le plasma. Sachant que les électrons dans un atome ont une masse 1836 fois plus faible qu'un neutron ou un proton, il faudra beaucoup moins d'énergie pour mobiliser un électron par rapport à un ion à une vitesse comparable. De ce fait, les plasmas sont usuellement scinder en deux grandes catégories :

- Plasma froid : aussi baptisé plasma non-thermique. C'est le type le plus accessible en laboratoire. Le milieu est principalement constitué par les électrons ionisés et de particules neutres. Les électrons acquièrent assez d'énergie pour effectuer une réaction par collision avec les autres espèces autour d'eux. Les ions ayant un niveau d'énergie insuffisant, ne peuvent pas participer aux réactions chimiques .
- Plasma chaud : aussi baptisé plasma thermique. Le milieu est principalement composé par les électrons ionisés et les ions. A haute température, l'environnement fournit assez d'énergie et peut faire réagir au même moment les électrons et les ions. Par conséquent, la densité par rapport à l'unité volume est beaucoup plus élevée. Cependant, ce type de plasma demande plus d'énergie pour sa création. C'est pourquoi ce type d'équipements est moins répandu que le cas d'un plasma froid.

2. Principe et fonctionnement de la pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt en couche mince basée sur la technologie du plasma froid. Il s'agit d'un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible. Ce phénomène s'explique par la formation d'une condensation de vapeur métallique qui s'effectue en trois temps, l'ionisation du gaz d'Ar, le bombardement de la cible et le transfert d'énergie au réseau cristallin de celle-ci.

a) La décharge plasma à courant continu et radiofréquence

La décharge plasma à courant continu a été utilisée tout le long de ce travail pour la réalisation des films de Mo et d'Al. C'est un procédé de dépôt sous vide, fonctionnant à température ambiante. Le principe étant de créer un plasma par injection d'un gaz inerte (Ar) à pression réduite. Il s'agit d'un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau appelé cible. Celle-ci est portée à une tension négative grâce à un générateur continu. Un flux de particules énergétiques (Ar^+ , radicaux, neutres...) est ensuite accéléré dans le plasma grâce à la présence d'un champ magnétique autour de la cible. Lorsque celle-ci est bombardée par ce flux, des particules pulvérisées sont libérées pour constituer le futur dépôt selon deux phases : nucléation et constriction.

Le schéma de principe de cette technique est présenté dans la figure II.1 suivante :

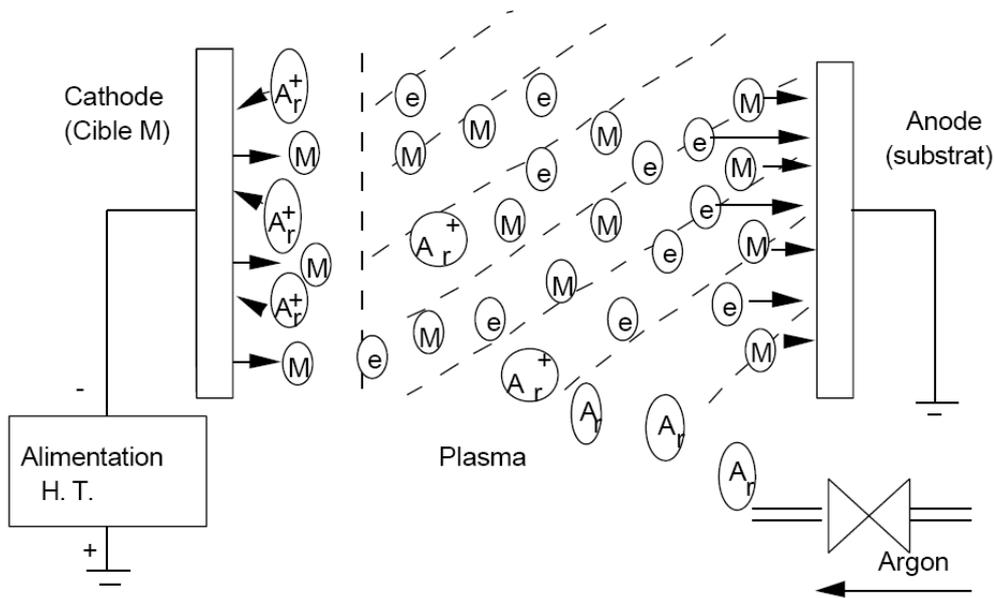


Figure II.1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Les espèces pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte et peuvent être orientées vers le substrat selon l'orientation de la distribution de champ magnétique. La qualité mécanique (adhésion) et physico-chimique du dépôt obtenu dépend considérablement des phénomènes produits au sein de ce plasma. A petite échelle, la première zone affectée par ces phénomènes est l'interface dépôt-substrat qui joue un rôle prépondérant dans les échanges au sein de la cellule.

Par ailleurs, le mécanisme de ce type de décharge est contrôlé par les différentes interactions ion-solide ainsi que par le libre parcours moyen des particules pulvérisées. L'explication réside dans les différentes zones de décharges produites dans l'enceinte sous vide. Le principe est basé sur l'application d'une tension continue entre deux électrodes au contact d'un gaz : technique diode figure II.2a.

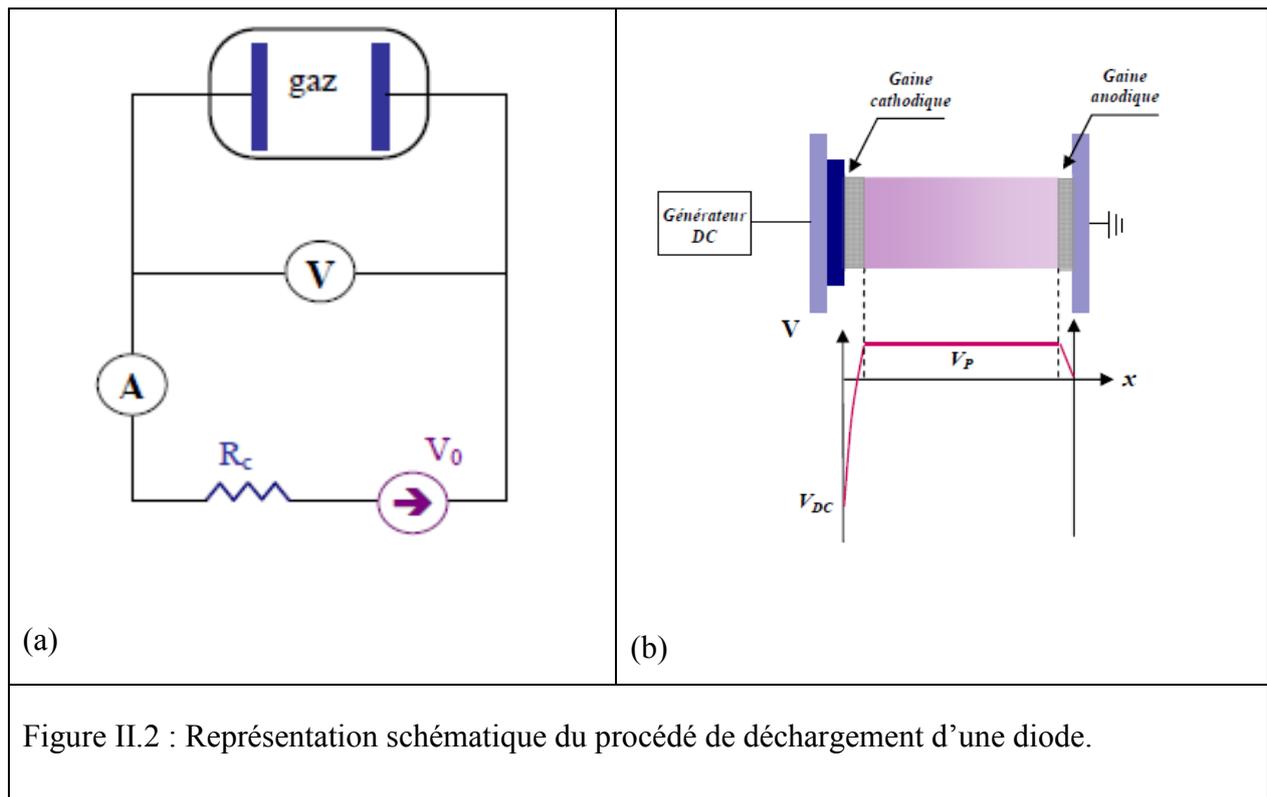


Figure II.2 : Représentation schématique du procédé de déchargement d'une diode.

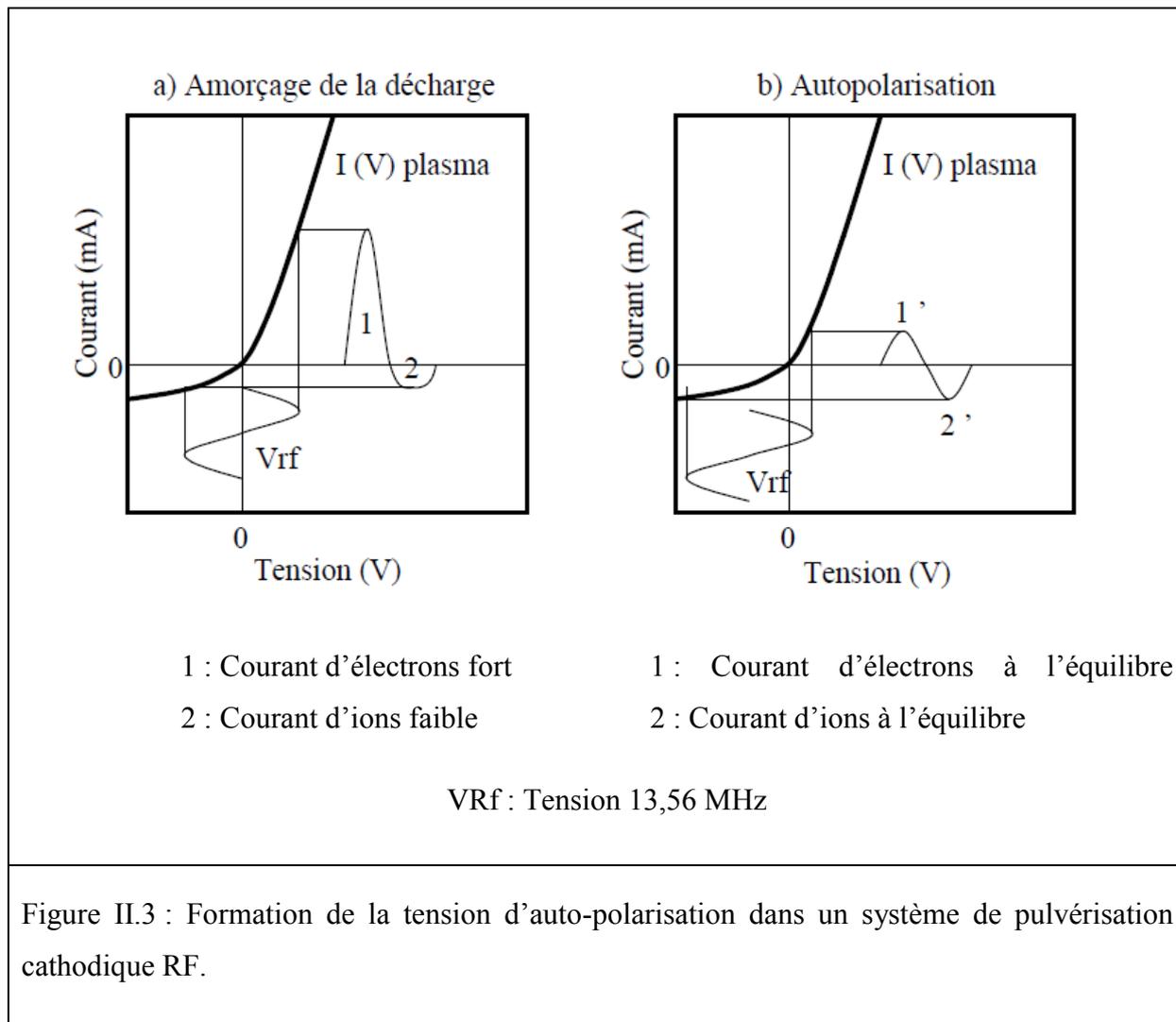
En effet, la différence de potentiel est appliquée au travers d'une résistance R_c par un générateur de force électromotrice V_0 . En faisant varier R_c et V_0 on modifie le courant électrique qui passe dans le gaz. Dans cette décharge, plusieurs zones peuvent être observées au voisinage de la cathode [1]. On peut citer :

- la région cathodique dominée par les ions négatifs
- la zone de lueur négative où les électrons accélérés dans la région cathodique cèdent leur énergie et produisent une ionisation importante permettant d'atteindre la neutralité,
- l'espace sombre de Faraday,
- la colonne positive qui est une région homogène longitudinalement, son rôle est de transporter le courant,
- l'espace anodique qui contribue à la création d'un potentiel plasma V_p . En effet, comme les électrons sont très légers et énergétiques comparés aux ions, il est considéré alors que les ions sont virtuellement immobiles, par rapport aux électrons. Dans le corps du plasma, la vitesse de pertes des électrons est plus importante que

celle des ions. Ceci donne naissance à un plasma chargé légèrement positif, établissant un potentiel plasma V_p qui sert à équilibrer les deux vitesses de perte électrons-ions. Par conséquent, le potentiel plasma se trouve toujours positif dans cette situation Figure II.2b.

De plus, les demandes technologiques actuelles nécessitent que les dispositifs de pulvérisation fonctionnent à des densités de courant de plus en plus grandes, et des pressions bien réduites par rapport aux décharges luminescentes simples. Le processus de pulvérisation peut être optimisé, en termes d'augmentation de la vitesse de dépôt et de la qualité de la couche mince, par l'utilisation d'un champ magnétique proche de la cathode, afin de confiner les électrons secondaires. Ces derniers sont maintenus dans le volume de la décharge pendant un temps suffisamment élevé pour qu'une fraction importante de leur énergie soit transférée au gaz par collisions, spécialement par des processus d'ionisation. Par conséquent, des densités plasma relativement élevées peuvent être obtenues, et aussi des flux d'ions significatifs vers la cathode.

Contrairement au cas précédent, le régime RF a été utilisé pour déposer la couche absorbante de CIGS. Pour cela l'électrode à pulvériser doit être reliée au générateur à haute fréquence par l'intermédiaire d'une capacité, une tension négative pulsée apparaîtra sur cette électrode. La valeur moyenne négative de cette tension sera appelée tension d'auto-polarisation. En effet, la création de ce potentiel sur l'électrode résulte de la différence de mobilité des électrons et des ions, comme le montre la figure II.3. La Fig. II.3a présente la caractéristique non linéaire courant-tension du système constitué par l'électrode isolée et le plasma. Quand une tension positive est appliquée, un flux d'électrons arrive sur cette électrode. Pendant l'alternance négative, seul un petit courant d'ions est collecté. Du fait du couplage de l'électrode à travers la capacité aucune charge ne peut être transférée, l'électrode va donc s'auto-polariser négativement, de manière à ce que le courant moyen sur une période du signal RF soit nul (Fig. II.3b). Le potentiel négatif auquel se fixe la cathode flottante est voisin de la demi-tension pic-à-pic du signal RF. La cathode (dans notre cas la cible de CIGS) est donc bombardée par les ions accélérés par le potentiel continu négatif et le surplus de charge est évacué par les électrons lors de l'alternance négative de la tension RF.



Cette technique permet donc de déposer tous les types de matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. Tous les types de substrats peuvent être recouverts, pourvu qu'ils aient les qualités requises de tenue au vide et à la température.

b) Paramètres déterminants dans le processus de réalisation

Les différents paramètres de dépôt (orientation et distance cible-substrat, pression d'argon, densité de puissance du plasma, température de substrat, etc..) permettent de faire varier la structure et la microstructure des couches minces. Comme indiqué ci-dessus, cette technique nous a permis de déposer, pour la réalisation des électrodes de la cellule, des films minces à partir de deux cibles différentes de molybdène et d'aluminium. Quant au dépôt de CIGS, il a été réalisé à partir d'une cible quaternaire CIGS en mode RF à température

ambiante. Le recuit a été effectué séparément selon la technique décrite dans le chapitre II.3 ci-après.

L'ensemble de ces paramètres conditionne le libre parcours moyen des particules dans l'enceinte qui influence considérablement la qualité du dépôt tant sur la tenue mécanique que physico-chimique. En fonction de la distance parcourue et de la pression du gaz, elles vont induire un certain nombre de collisions qui vont modifier leur énergie cinétique et leur direction. Il en résulte généralement une thermalisation des atomes pulvérisés en même temps qu'une augmentation de la température moyenne du gaz. La probabilité de collision est souvent exprimée grâce au libre parcours moyen d'une particule qui représente la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, la formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison complexe de processus de nucléation et de croissance qui dépendent considérablement des paramètres de dépôt. Le changement de la microstructure qui se produit pendant la phase de croissance des films affecte les propriétés électriques, thermophysiques et mécaniques des films [2-3].

C'est la raison pour laquelle nos expérimentations ont débuté d'abord par la recherche de paramètres favorisant ce type de parcours et par conséquent une meilleure adhésion des couches déposées.

c) L'avantage et l'inconvénient de cette technique

Comme signalé précédemment, le système de pulvérisation cathodique utilisé pour la réalisation des différentes couches de CIGS présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Ce système se distingue par rapport aux autres technologies par le fait de reproduire, dans les mêmes conditions, des structures ayant des stœchiométries identiques. Son inconvénient majeur est lié à la nécessité d'utiliser une valeur élevée de la pression (de l'ordre de 10^{-2} mbar) pour amorcer la décharge RF du plasma. En effet, aux pressions élevées, on observe dans les films déposés la présence en quantité parfois non négligeable d'impuretés, en provenance principalement du gaz de bombardement (Ar) ou de l'atmosphère résiduelle comme la vapeur d'eau, l'oxygène, ou des molécules organiques, qui ne peuvent être totalement éliminées du fait de la faible dynamique de pompage dans la gamme des pressions considérées. Ce phénomène est surtout marqué par des durées de pulvérisation importantes à cause d'une saturation du système de pompage.

Cette technique présente également un désavantage majeur celui de l'inhomogénéité du plasma et par conséquent la forme du profil d'érosion de la cible qui est fortement liée à la configuration du champ magnétique. L'érosion maximale est localisée là où les champs

magnétique et électrique sont perpendiculaires, comme cela a été décrit par Vitelaru [4]. L'érosion non uniforme constitue un élément limitatif du procédé industriel exigeant le remplacement de la cible dès que la profondeur de la piste d'érosion est comparable à l'épaisseur de la cible. La partie de la cible qui n'est pas érodée, ou très peu érodée, n'est pas utile pour le dépôt de couche mince et constitue une perte de matière. L'utilisation seulement partielle de la cible à cause du profil d'érosion est un problème d'intérêt dans le processus technologique d'amélioration des procédés en couches minces.

Dans notre cas l'utilisation rotative du porte substrat n'était pas indispensable en raison de la petite taille de nos échantillons (de l'ordre de 1 cm^2). Par contre, à l'échelle industrielle, l'inhomogénéité de la décharge fait que le flux des particules qui partent de la cible, par pulvérisation, est fortement anisotrope et inhomogène. L'énergie d'éjection des atomes métalliques lors de leur pulvérisation est de l'ordre de 1-2% de l'énergie totale des ions incidents, ce qui conduit à des énergies de l'ordre de 1-10 eV pour des décharges conventionnelles maintenues à des tensions de l'ordre de 200-300 V.

II. REALISATION DES ECHANTILLIONS SUR SUBSTRAT DE VERRE

1. Préparation de la couche de Mo et d'Al

Le réacteur utilisé dans cette étude est un modèle de type AC450 fabriqué par Alliance Concept. Il est constitué d'une cathode magnétron circulaire et d'un porte échantillon mobile à simple rotation. La figure II.4 présente le dispositif utilisé pour la réalisation des électrodes de Mo et d'Al. Le système est composé d'un bloc de générateurs, une centrale de commande, une enceinte à vide, un système d'alimentation du gaz et un module SAS de chargement.



Figure II.4 : Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron utilisé pour le Mo et l'Al.

L'intérieur de l'équipement est présenté dans la figure II.5 suivante, et comprend les modules suivants :

- une enceinte à vide à porte frontale réalisée en acier inoxydable. Les parois internes de la chambre sont protégées par des écrans également réalisés en acier inoxydable,
- deux grandes cathodes magnétron qui s'adaptent pour les cibles de 3 " et une petite cible de 2 "

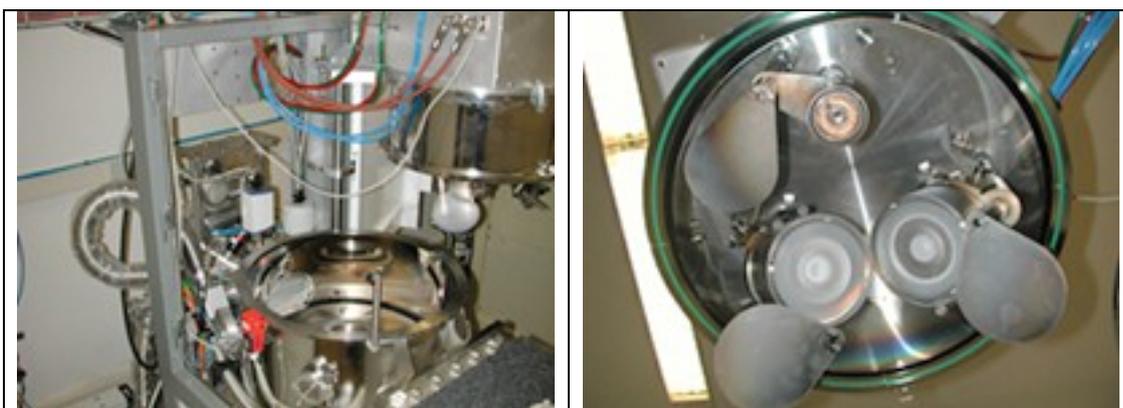
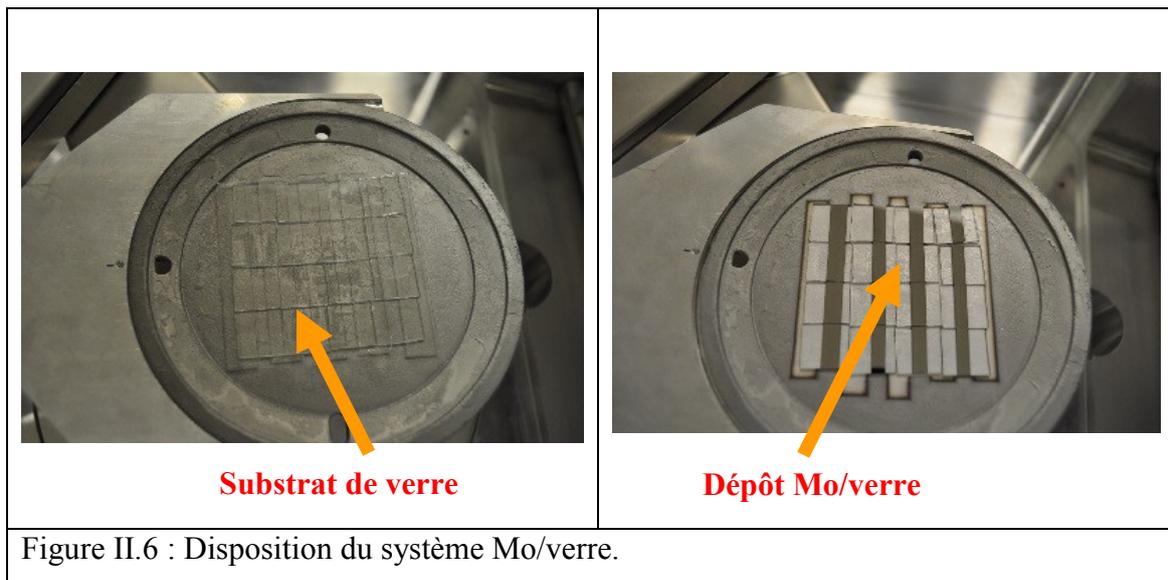


Figure II.5 : Le bâti de préparation utilisé et la configuration des canons dans l'enceinte

- Une alimentation magnétron (Advanced Energy Pinnacle + 5kW DC) pulsée permettant également de travailler en DC,
- Un cache cathode est également prévu pour les étapes de pré-pulvérisation.
- Un porte-substrat tournant.
- Une ligne de pompage qui se compose d'une pompe primaire à palettes accompagnée d'une pompe secondaire turbo moléculaire (VARIAN 551 Navigator).
- Une ligne de gaz d'argon gérée par MFC BROOKS 5850S100 sccm,
- Une mesure de pression en fonctionnement par jauge Baratron et une mesure de vide assurée par une jauge combinée Pirani-Bayard Alpert,
- Les phases de pompages sont gérées automatiquement par le contrôleur tactile AC1000,
- Le pilotage du reste de l'équipement quant à lui est manuel (alimentation de puissance, débit gaz...),
- Une chambre de préparation sous vide primaire et isolée de la pompe secondaire par une vanne

Les films de Mo ou d'Al d'épaisseur comprise entre 400 et 600 nm, ont été déposés par pulvérisation cathodique sur des substrats de verre découpés en norme de 1.5 x 1.5 cm² (Fig. II.6). La préparation des substrats a consisté en un nettoyage pendant 45 min dans des bains d'alcool agités par ultrasons suivis d'un séchage sous flux d'azote. L'objectif principal du nettoyage consiste à préparer les échantillons aux étapes technologiques qui les suivent. La cible de Mo ou d'Al dont le diamètre est de 3 pouces est disposée horizontalement dans la partie supérieure de l'enceinte. Le substrat est fixé entre le masque et le porte substrat et placé à une distance de 20 cm de la cible.

Un système de pompage permet d'obtenir un vide poussé de l'ordre de 10⁻⁷ mbar. Nous avons choisi de travailler avec des pressions différentes comprises entre 1 x 10⁻³ mbar et 9 x 10⁻³ mbar. La tension d'accélération de générateur continu est comprise entre 100 et 300 V.



Le tableau II-1, résume les conditions d'élaboration fixées pour la réalisation de nos échantillons. Sur ce tableau, sont données les valeurs de la pression résiduelle de l'enceinte à vide, la pression du travail du gaz d'argon, le temps de dépôt, la puissance d'accélération du générateur, la distance entre la cible et le substrat ainsi que la température pendant le dépôt.

Tableau II-1 : Conditions d'élaboration des couches minces de Mo et d'Al.

Paramètre	Valeur
Débit argon	50 sccm
Pression résiduelle	$< 10^{-7}$ mbar
Pression du gaz (Ar)	$1\sim 9 \times 10^{-3}$ mbar
Température de travail	27 °C
Temps de dépôt	40 min
Puissance d'alimentation	300 W
Distance cible/substrat	20 cm
Vitesse de plateau	6 tr/min

Plusieurs échantillons ont été réalisés par cette technique, certains sont utilisés comme support pour la seconde phase du procédé de la couche de CIGS. Les autres ont servi comme témoins pour la caractérisation physico-chimique.

2. Dépôt de CIGS sur le système Mo/verre

La figure II.7 présente le dispositif RF décrit précédemment pour la réalisation de la couche de CIGS. Il s'agit d'un équipement industriel (S-Gun type Varian, 5") dont le système de pompage secondaire est basé sur une pompe Cryo alimentée par un compresseur à He. La température de la tête froide de cette pompe peut atteindre des valeurs proches de 16K. Le vide se fait par condensation froide et la pression résiduelle est inférieure à 10^{-7} mbar. L'enceinte est composée de trois canons et trois portes substrats paraboliques rotatifs conçus pour une production en série (Fig. II.8). Une sonde thermique est placée à proximité de la surface du porte-substrat afin de surveiller la température de l'échantillon dans l'enceinte lors du dépôt.

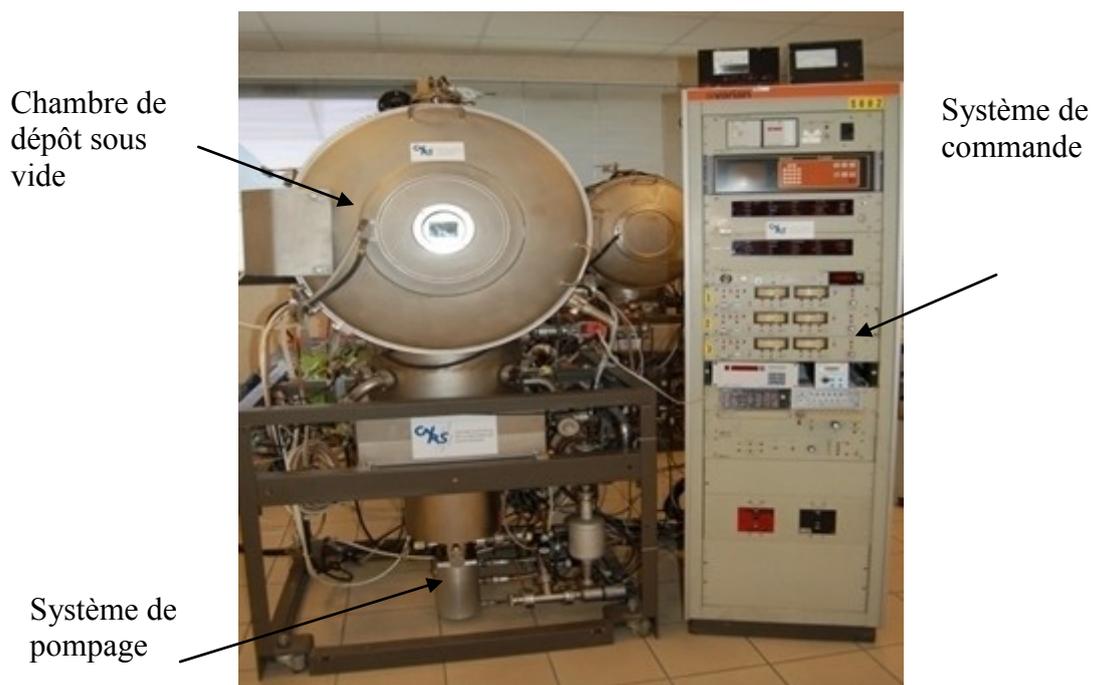


Figure II.7 : Dispositif industriel de pulvérisation cathodique RF utilisé pour la couche absorbante CIGS

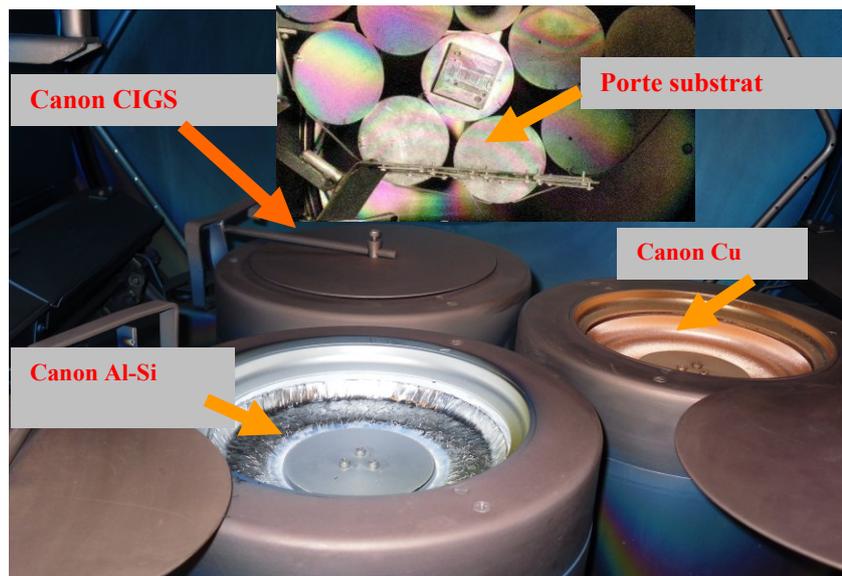


Figure II.8 : Vue interne de la chambre à vide du dispositif industriel RF

Le tableau II-2, résume les conditions d'élaboration fixées pour la réalisation de la couche de CIGS sur le système Mo/verre. Sur ce tableau, sont données les valeurs de la pression résiduelle de l'enceinte à vide, la pression du travail du gaz d'argon, le temps de dépôt, la tension d'accélération du générateur, la distance entre la cible et le substrat ainsi que la température pendant le dépôt. La figure II.9 présente un exemple d'échantillon réalisé sous ces conditions avec une épaisseur de l'ordre de 500 nm. Une observation rapide de cette micrographie montre une légère transparence de la couche de CIGS et une bonne tenue mécanique du système CIGS/Mo/verre testé par le test de rayure (scratch test.)

Tableau II-2 : Conditions d'élaboration des dépôts de couches minces de CIGS.

Paramètre	Valeur
Pression résiduelle (mbar)	$< 10^{-7}$
Pression du gaz (Ar) (mbar)	7×10^{-3}
Temps de dépôt (h)	2~20
Tension d'accélération du générateur (V)	200
Distance cible/substrat (cm)	20
Angle d'inclinaison cible-porte substrat (°)	35
Température de travail (°C)	27

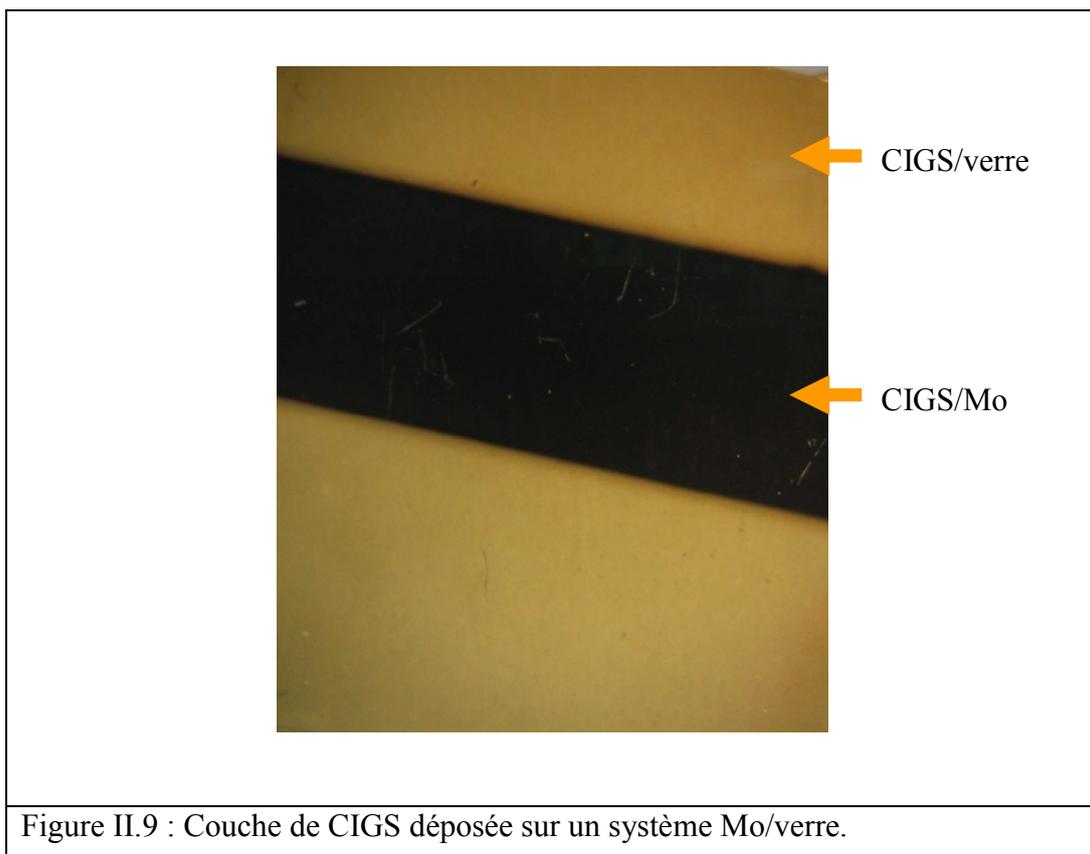


Figure II.9 : Couche de CIGS déposée sur un système Mo/verre.

III. TRAITEMENT THERMIQUE

Dans cette partie, nous présentons brièvement le principe de recuit et les principaux paramètres que nous avons utilisés, dans l'objectif d'avoir des couches de qualité, avant de déposer l'électrode de contact avant d'Al.

Tout d'abord, le recuit est un procédé de traitement thermique qui correspond à un cycle de chauffage. Il consiste généralement en une ou plusieurs étapes de montée graduelle en température suivie d'un refroidissement naturel ou contrôlé. L'objet de cette procédure, souvent rencontrée en sciences des matériaux, est de modifier les caractéristiques physiques du matériau étudié. Cette technique est particulièrement employée suivant le procédé de dépôt en couche mince par voie physique. L'avantage de cette procédure, c'est qu'il peut faciliter la relaxation des contraintes pouvant s'accumuler au sein du matériau, sous l'effet de contrainte mécaniques ou thermiques, intervenant dans les étapes d'élaboration et de mise en forme des échantillons.

La qualité de recuit dépend fortement de trois aspects, durant un cycle, la montée en température, le maintien à température et le refroidissement. En général, la phase déterminante et critique est le refroidissement. La vitesse appropriée pour obtenir les caractéristiques voulues amène à choisir un milieu de refroidissement (par exemple en atmosphère gazeuse sous pression) en fonction de la dimension de la pièce à traiter et des propriétés du matériau utilisé.

La quantité et la taille des grains dans le matériau varient en fonction de la vitesse de montée et de descente ainsi que de la durée de maintien. La vitesse de montée quant à elle dépend fortement de la configuration et la capacité de l'installation déployée. Elle dépend également de la structure d'origine et la taille du grain souhaitée. Théoriquement, afin d'avoir une recristallisation complète dans un échantillon, une longue durée de maintien est nécessaire pendant le processus du recuit pour une température donnée. La vitesse de refroidissement présente aussi un facteur déterminant pendant le recuit. En effet, une descente moins rapide en température limite la formation des contraintes d'origine thermiques au sein de l'échantillon. Cette vitesse favorise également la croissance de la taille du grain.

Quelle que soit la technique utilisée, le recuit joue un rôle important dans la synthèse de la couche absorbante de CuInGaSe_2 . Dans la technologie CVD, cette synthèse s'effectue à partir d'un recuit de précurseur Cu-In-Ga en insérant du Se en poudre ou en phase gazeuse. Comme nous l'avons décrit en chapitre I, ce procédé est composé de trois phases comme illustré dans la figure. I.13

Dans la littérature plusieurs travaux ont étudié la formation du CIGS en fonction de la température. Palm a montré que l'apparition de la phase CuInSe_2 n'a eu lieu qu'au dessus de la température de 370°C [5]. Cependant les autres phases que CuInGaSe_2 pourront aussi apparaître en raison d'un excès de Se ou pour une température insuffisante. La figure II.10 décrit le pseudo-diagramme de phase $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [6-7]. Sur cette figure on observe la formation des binaires de Cu qui se situe au dessus du point de fusion de Se (220°C). Les réactions de formation de la phase chalcopyrite CuInSe_2 ont été étudiées dans le détail pour des empilements de couches élémentaires Cu/In/Se. La poudre de Se est évaporé thermiquement au dessus du précurseur Cu/In, en excès de 25% pour compenser les pertes durant le recuit [8-14].

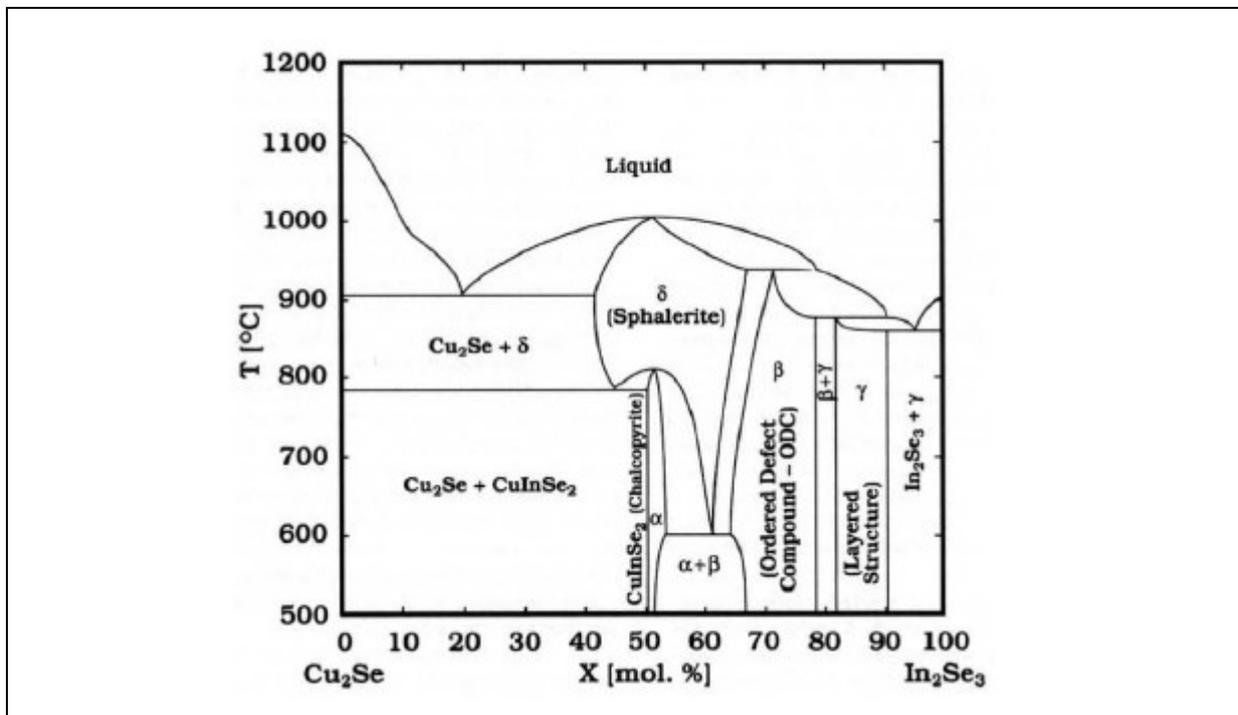


Fig II.10. Pseudo-diagramme de phase $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ en fonction de la température de préparation [15-16]

On distingue ici deux types de recuits, In-situ c'est le cas par voie chimique et ex-situ celui que nous avons utilisé pour nos échantillons préparés par voie physique à température ambiante.

Dans le premier cas, un recuit in-situ est effectué pendant l'élaboration pour la technologie CVD. L'avantage d'utiliser ce traitement est bien évident :

- Moins de risque d'introduire une contamination d'impureté, lors de la synthèse de la couche CuInGaSe_2 , grâce à un vide poussé dans l'enceinte,
- L'insertion du Se est plus accessible pendant la période de synthèse ce qui donne une couche bien homogène des échantillons obtenus.
- Moins de contraintes thermiques créées par rapport à un recuit intermédiaire.

Dans le cas d'un recuit ex-situ ou intermédiaire, selon la nature de l'installation du four utilisé, on peut classer cette technique en deux catégories :

- Recuit rapide : il s'agit souvent d'un four infrarouge qui permet de monter en température au-delà de 500°C en quelques dizaines de secondes [17]. L'avantage de cet appareil est de minimiser le risque d'avoir formé des phases parasites. Bien que ce genre d'appareil soit moins accessible en laboratoire pour des raisons économiques, cette méthode est beaucoup appréciée par les industriels,
- Recuit lent : plus généralement, le four tubulaire est utilisé comme une solution de recuit intermédiaire, le plus répandu en laboratoire (Fig. II.11). Le système est composé par une enceinte en graphite, une commande centrale électronique et un système d'alimentation de gaz. Dans notre cas, la température au niveau de l'enceinte graphite ainsi que le niveau d'oxygène sont mesurés, respectivement, par un thermocouple et un actionneur placé au sein du système pour le contrôle du niveau d'oxyde pendant le recuit. Le système d'alimentation de gaz sous atmosphère inerte d'Ar s'effectue par trois séquences vide/purge.

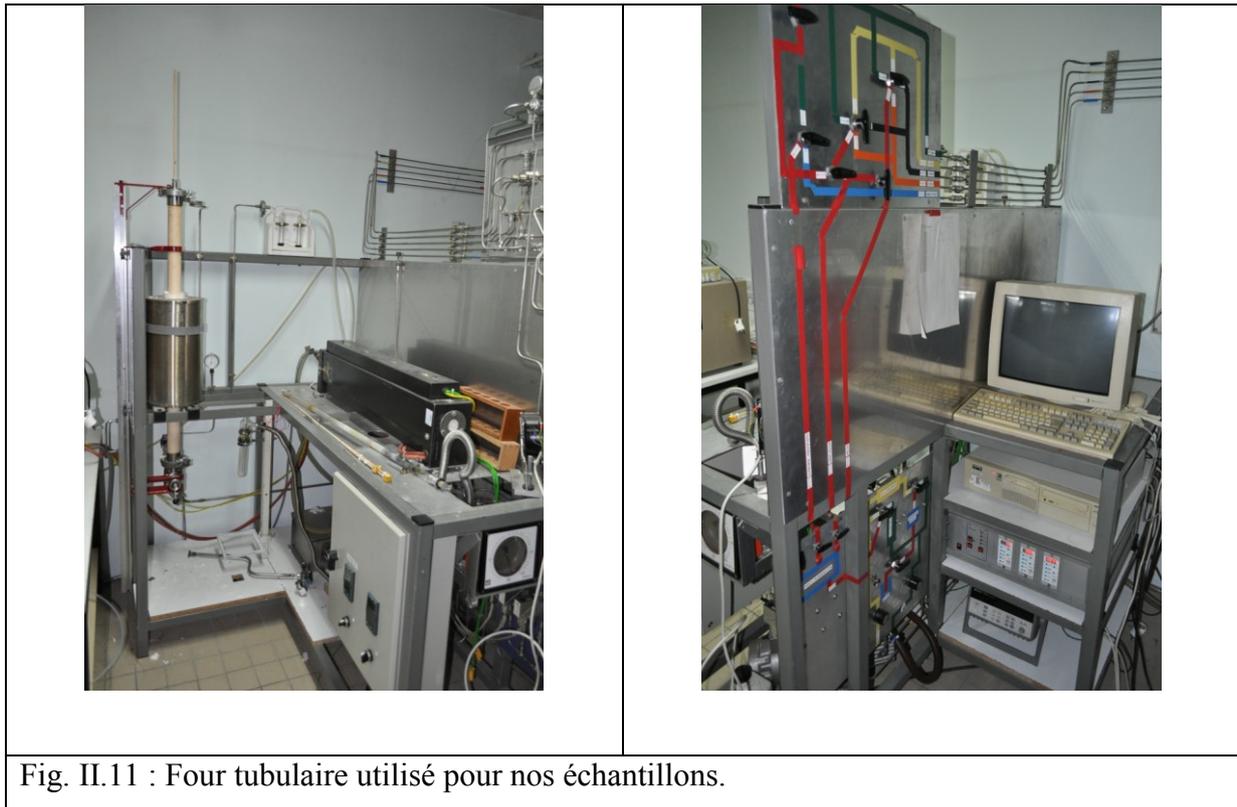
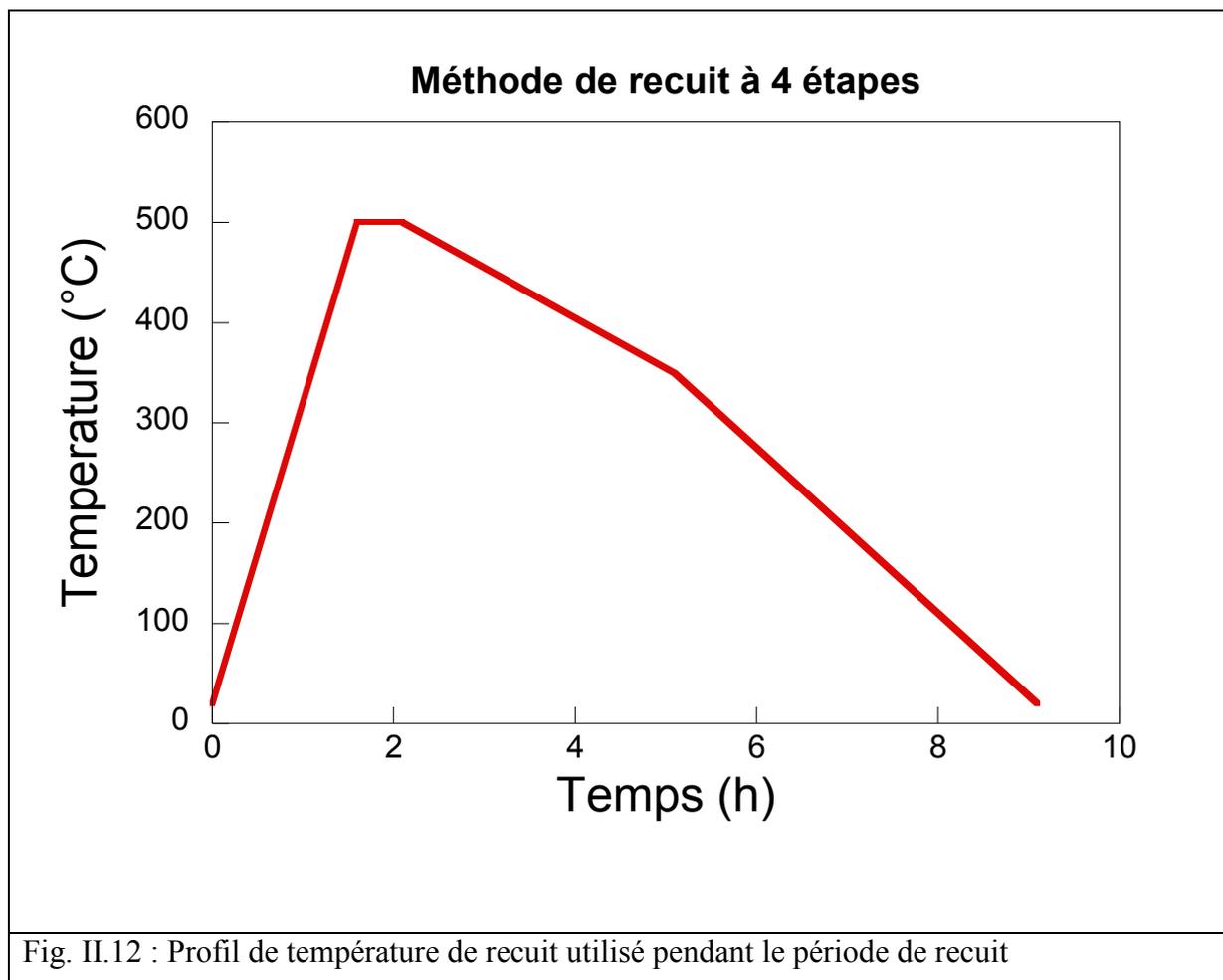


Fig. II.11 : Four tubulaire utilisé pour nos échantillons.

Plusieurs travaux ont étudié l'effet du recuit sur la formation des différentes phases. Par exemple, Hergert et Dimmler [18-19] suggèrent un recuit en deux étapes (400°C puis 500°C) avec deux niveaux de sélénisation pour atteindre la phase CuInGaSe_2 . Cette dernière a été étudiée par d'autres chercheurs en lien avec les effets secondaires qui y sont induits. Il a été montré que ce type de recuit permet d'avoir des phases bien contrôlées et avec des défauts très limités dans la couche [20-22]. Cependant, d'autres travaux [23], en étudiant les caractérisations électriques, ont mis l'accent sur la difficulté de faire apparaître ces phases lorsque la couche CuInGaSe_2 est préparée par pulvérisation à partir d'une cible quaternaire. Ils ont montré que les contraintes de préparation physiques et thermiques endommagent énormément la qualité de dépôt avant d'effectuer le recuit intermédiaire. Ce phénomène est encore plus marqué dans le cas où les couches n'ayant pas profité d'un rajout de Se. C'est la raison pour laquelle nous avons développé une méthode de recuit à quatre étapes visant à minimiser cette influence pendant le période de recristallisation (Fig. II.12). L'étape de recuit comprend une montée rapide en température (4°C/min) et un court palier (30 min). Le recuit court permet d'éviter une trop grande perte de Se. Cela permet également de se placer rapidement à des températures où la formation des phases CuInSe_2 et CuGaSe_2 , voire de Cu(In,Ga)Se_2 est constatée, en limitant les formations de phases intermédiaires et la ségrégation In/Ga.



IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

En conclusion, le recuit doit assurer la formation et la cristallisation du matériau $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ainsi que l'obtention de propriétés électroniques adéquates. Le recuit des alliages Cu-In-Ga est au centre de procédés industriels basés sur la pulvérisation cathodique ou l'évaporation de précurseurs Cu-In-Ga. Dans notre cas, le composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ formé suite à une pulvérisation RF à température ambiante est amorphe, et un recuit est nécessaire pour obtenir l'absorbeur CIGS avec les propriétés voulues. Cette méthode de recuit est en général suivie d'une sélénisation de surface in-situ qui n'a pas pu être appliqué avec équipement. Dans notre cas, la perte de sélénium est assez importante pour un dépôt préparé dans une enceinte de grand volume. Le procédé doit être amélioré pour obtenir la stoechiométrie souhaitée.

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus suite à une série de traitement thermique appuyée par des analyses physico-chimiques. L'étude expérimentale va déterminer si les changements de phases prédits par les diagrammes de phase peuvent conduire à des changements de morphologie.

V. REFERENCES

- [1] D. Benzeggouta, *Thèse de doctorat*, Université Paris Sud, France, 2007. Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée.
- [2] D. Sakami, A.Lahmar, Y. Scudeller, F.Danes, J.P. Bardon, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 15 (2001) 1403-1416. Thermal contact resistance and adhesion studies on thin copper films on alumina substrates.
- [3] A. Lahmar, T.P. Nguyen, D. Sakami, S. Orain, Y. Scudeller, F. Danes, *Thin solid film*, 389 (2001) 167-172. Experimental investigation on the thermal contact resistance between gold coating and ceramic substrates.
- [4] C. Vitelaru, *Thèse de doctorat*, Université Paris Sud, 2011. Caractérisation du procédé plasma de pulvérisation cathodique magnétron à ionisation additionnelle pour la synthèse de couches minces.
- [5] J. Palm, V. Probst, F.H. Karg, *Solar Energy*, 77 (2004) 757-765. Second generation CIS solar modules.
- [6] O.F Zmiy, I.A. Mishchenko, I.D. Olekseyuk. *Journal of Alloys and Compounds*, 367 (2004) 49-57. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$.
- [7] U.C Boehnke, G.Kühn, *Journal of Materials Science*, 22 (1987) 1635-1641. Phase-Relations in the ternary-system Cu-In-Se.
- [8] A. Brummer, V. Honkimäki, P.Berwian, V. Probst, J. Palm, R. Hock, *Thin Solid Films*, 437 (2003) 297-307. Formation of CuInSe_2 by the annealing of stacked elemental layers analysis by in situ high energy powder diffraction.
- [9] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2394-2415. A crystallographic description of experimentally identified formation reactions of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.
- [10] S. Verma, N. Orbey, R.W. Birkmire, T.W.F. Russel, *Progress in Photovoltaics*, 4 (1996) 341-353. Chemical reaction analysis of copper indium selenization.
- [11] M. Oertel, T. Hahn, H. Metzner, W. Witthuhn, *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics*, 6 (2009) 1253-1256. CuInSe_2 solar cells by sequential absorber layer processing.
- [12] A. Gobeaut, L. Laffront. J.M. Tarascon, L. Parissi, O. Kerrec, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 4436-4442. Influence of secondary phases during annealing on re-crystallization of CuInSe_2 electrodeposited films.

- [13] R. Caballero, C. Guillén, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 107-111. Comparative studies between Cu-Ga-Se and Cu-In-Se thin film systems.
- [14] W.K. Kim, E.A. Payzant, T.J. Anderson, O.D. Crisalle, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5837-5842. In situ investigation of the selenization kinetics of Cu-Ga precursors using time-resolved high-temperature X-ray diffraction.
- [15] O.F. Zmiy, I.A. Mishchenko, I.D. Olekseyuk, *Journal of Alloys and Compounds*, 367 (2004) 49-57. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$.
- [16] U.C. Boehnke, G. Kühn, *Journal of Materials Science*, 22 (1987) 1635-1641. Phase-Relations in the Ternary-System Cu-In-Se.
- [17] L. Ribeaucourt, *Thèse de Doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, France, 2011. Electrodeposition et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pour cellules solaires.
- [18] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2394-2415. A crystallographic description of experimentally identified formation reactions of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.
- [19] B. Dimmler, R. Wächter, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5973-5978. Manufacturing and application of CIS solar modules.
- [20] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 118-122. Characterization of the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}$ interface in CIGS solar cells.
- [21] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bär, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J.D. Denlinger, K. Ramanathan, R. Noufi, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6119-6122. Chemical properties of the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}/\text{glass}$ interfaces in thin film solar cells.
- [22] R. Würz, D.F. Marron, A. Meeder, A. Rumberg, S.M. Babu, T.S. Niedrig, U. Bloeck, P.S. Bischoff, M.C.L. Steiner, *Thin Solid Films*, 431 (2003) 398-402. Formation of an interfacial MoSe_2 layer in CVD grown CuGaSe_2 based thin film solar cells.
- [23] J.A. Frantz, R.Y. Bekele, V.Q. Nguyen, J.S. Sanghera, A. Bruce, S.V. Frolov, M. Cyrus, I.D. Aggarwal, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7763-7765. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization.

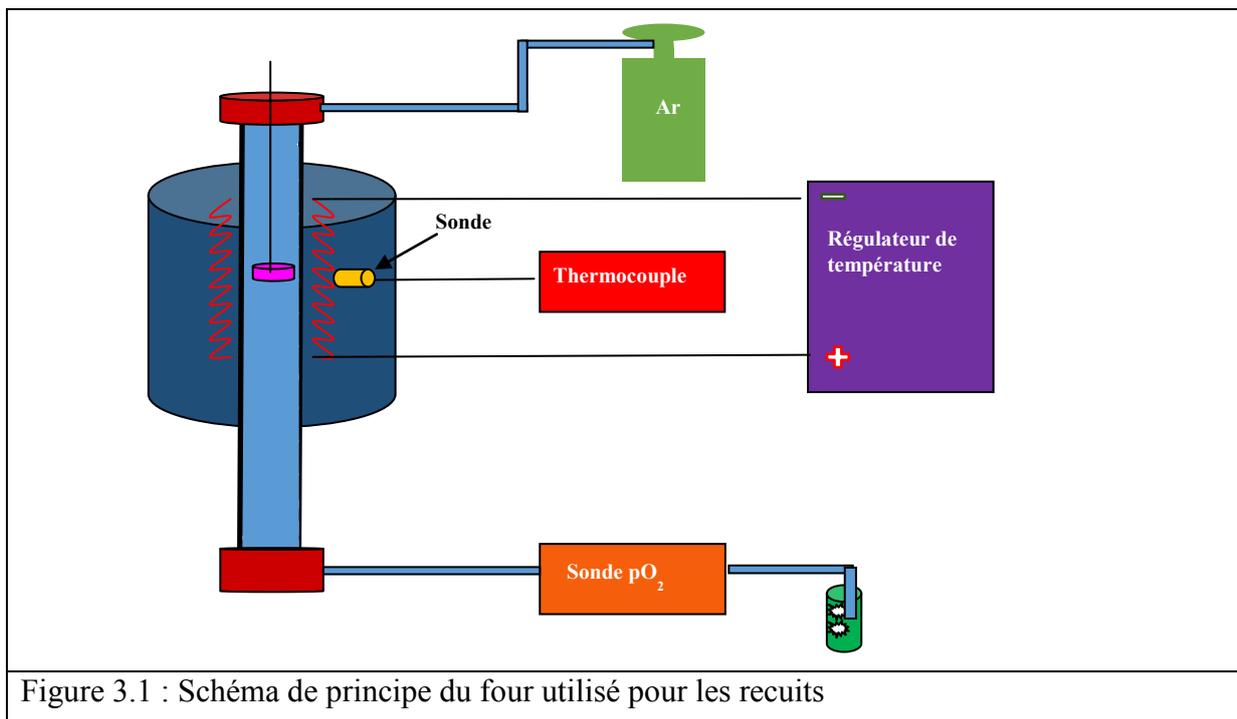
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'analyse des films réalisés par la technique d'évaporation employée et traités par la méthode de recuit exposée dans le chapitre 2. D'une part, la structure des films est examinée et discutée à partir des résultats d'étude par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie Raman. D'autre part, par les observations au microscope à balayage (MEB) et à transmission à haute résolution (HRTEM), nous examinons la morphologie des films obtenus par différents traitements et en déterminant la composition de ces films par les analyses EDX, nous tenterons d'interpréter les résultats en termes de mécanismes de formation de phases et composés dans les films obtenus.

I. DISPOSITIF DE RECUIT

1. Description du four :

On emploie un four tubulaire vertical dont le schéma de principe est donné dans la figure 3.1. Il est constitué d'une enceinte de recuit dont la température est contrôlée par un régulateur qui peut être programmé selon les protocoles définis. L'enceinte est mise sous atmosphère inerte d'argon dont le flux est maintenu constant pendant le recuit. Une sonde à oxygène est installée au fond du four pour détecter des fuites éventuelles pendant le traitement.



2. Les protocoles de recuit :

En général, le protocole standard utilisé pour les recuits après la formation des films comporte trois étapes :

- ◆. Montée rapide en température jusqu'à la température de référence (< 5 minutes)
- ◆. Maintien de la température de référence pendant une courte durée (< 30 minutes)
- ◆. Refroidissement lent jusqu'à la température ambiante sous atmosphère inerte

Une sélénisation (abc) de l'échantillon peut être réalisée pendant le recuit pour compenser la perte éventuelle de sélénium par le recuit. Pour ce faire, on dispose de la poudre de sélénium dans l'enceinte à proximité de l'échantillon. L'ensemble (film + poudre de Se) est recouvert d'un couvercle permettant d'obtenir un volume confiné dans lequel le sélénium peut intégrer le volume du film lors du recuit.

La méthode décrite est employée fréquemment par les équipes. Néanmoins, nous observons que les films subissent des contraintes mécaniques importantes durant le refroidissement et sont décollés souvent du substrat. La température doit être rigoureusement contrôlée pendant cette phase pour éviter cet inconvénient.

Nous avons testé un nouveau protocole qui consiste en quatre étapes dont les détails sont les suivants :

- ◆. L'enceinte est mise sous vide primaire avant le remplissage par argon jusqu'à la pression de 1.05 bar. Cette pression est maintenue constante pendant tout le recuit de l'échantillon. La montée en température jusqu'à la température de référence est réglée à une vitesse de 5°C/minute.

- ◆. Maintien de la température de référence pendant 30 minutes.

- ◆. Refroidissement lent jusqu'à la température seuil de 350°C. La vitesse de refroidissement est contrôlée à 1°C/minute.

- ◆. Refroidissement libre de 350°C jusqu'à la température ambiante

La figure 3.2 illustre les différentes étapes des deux protocoles. Avec le protocole à 4 étapes, les films présentent un aspect naturel et lisse indiquant une bonne qualité morphologique contrairement aux films recuits par le protocole standard qui exhibent un aspect rugueux or morcelé. Pour examiner l'influence des deux méthodes sur l'échantillon, nous avons comparé les échantillons préparés entre 350 et 500°C. Donc le résultat des mesures présenté dans ce manuscrit porte des échantillons préparés à 500°C suivant les deux méthodes différentes.

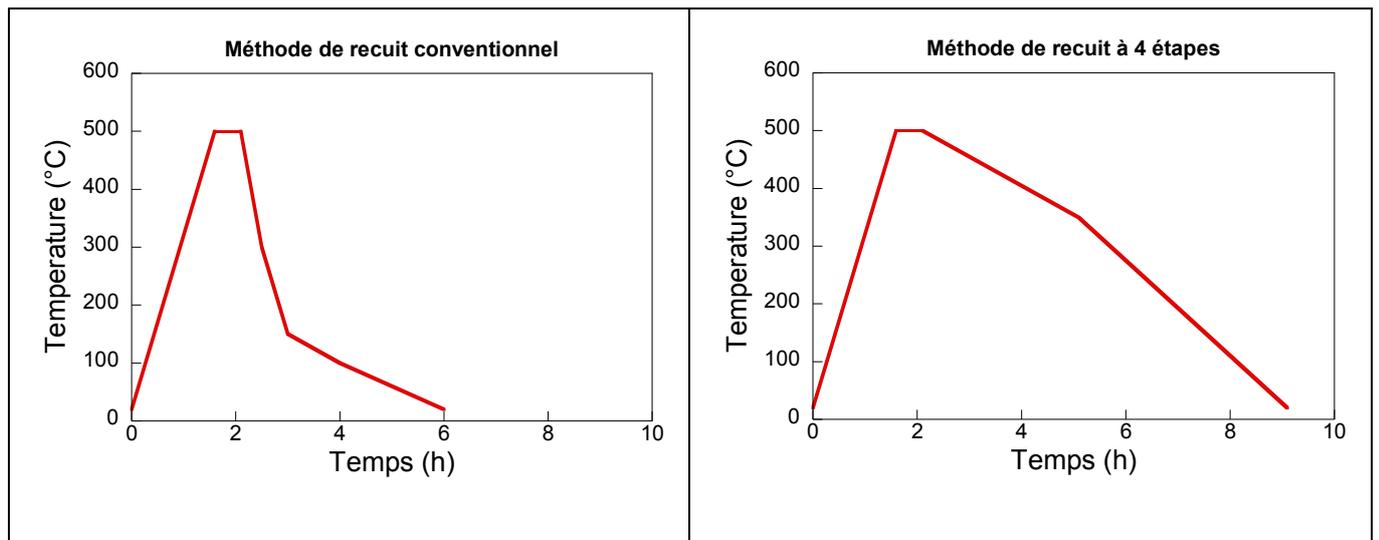


Figure 3.2 : Protocole de recuit : a) protocole standard, la température dans le four est contrôlée dans la phase de montée et pendant le palier, b) protocole à quatre étapes, la température est de plus contrôlée dans la phase de descente

II. Appareils et conditions d'analyse.

1. Spectroscopie Raman :

On emploie la spectroscopie Raman pour étudier la structure électronique du matériau. Cette technique est basée sur la diffusion inélastique des photons produite par l'interaction des rayonnements d'énergie $h\nu$ avec le matériau. Cette diffusion se traduit par le matériau. Cette diffusion se traduit par l'apparition des bandes vibrationnelles constituant le spectre Raman qui comporte des modes internes (liés aux édifices atomiques) et des modes externes (liés à la symétrie du réseau cristallin). L'analyse des spectres Raman fournit des renseignements sur les liaisons et la structure atomique du matériau.

Dans cette étude, nous utilisons un appareil Jobin-Yvon T64000, équipée d'un microscope pour l'analyse des micros surfaces éventuellement observables sur les échantillons. La longueur d'onde du laser est choisie égale à $\lambda = 647 \text{ nm}$. La puissance du laser est réglée à $0,1 \text{ mW}$ et la surface d'analyse est environ $4 \mu\text{m}^2$.

Durant les essais de mesure par spectroscopie Raman, on note qu'une forte photoluminescence du matériau qui varie selon les échantillons rendant parfois difficile voire impossible d'extraire le signal du spectre Raman, malgré les tentatives de réglage.

2. Diffraction de rayons X :

La technique est employée pour déterminer les différentes structures cristallines dans un matériau. Elle se base sur la diffusion cohérente des rayons X par un réseau cristallin. L'angle de diffraction θ est déterminé par la relation de Bragg, qui permettra d'identifier les directions et orientations des plans préférentiels dans le matériau.

Dans l'étude, nous utilisons un diffractomètre Siemens D8000 en configuration Bragg-Brentano, équipé d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 0.15406$ nm). L'identification des raies diffractées est obtenue par le logiciel EVA.

3. Microscope à balayage et de transmission :

L'observation de la surface des films permet d'examiner sa morphologie et identifier éventuellement des phases formées. Pour cette observation, on emploie le microscope à balayage dont le principe est basé sur l'interaction d'un faisceau électronique avec le matériau. Deux modes d'analyse sont possibles soit des électrons rétrodiffusés pour obtenir des informations sur le contraste chimique soit des électrons secondaires pour obtenir des informations sur le contraste topographique.

Dans cette étude, on utilise un microscope JEOL JSM 7600 à haute résolution pour étudier la morphologie des films obtenus. Un deuxième microscope JEOL 5800 couplé à un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDX) est également employé pour l'analyse élémentaire des échantillons. Celui-ci permet la détermination des concentrations des phases de la surface et d'estimer ainsi leur composition.

III. Résultats et discussion.

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'analyse des couches minces obtenues par dépôt de CIGS par pulvérisation cathodique avec différents traitements thermiques suivant la formation des films.

Le recuit standard consiste à chauffer l'échantillon pour le porter à une haute température T_C et le maintenir à cette température pendant une durée déterminée Δt . Ensuite, on supprime le chauffage et laisse refroidir l'échantillon jusqu'à l'ambient, sans contrôle précise de la température. Ce procédé est simple mais peut présenter des inconvénients pour contrôler la composition des films.

Nous allons présenter dans cette partie les analyses effectuées sur les films réalisés avec différentes conditions de recuit afin de comprendre l'évolution des phases du CIGS pendant sa formation.

1. Paramétrage des conditions de recuit :

Il a été rapporté par les études antérieures qu'une température de recuit supérieure à 400°C doit être utilisée pour obtenir une croissance de la phase chalcopyrite. Nous avons choisi une gamme de températures de 300 à 500°C afin d'examiner l'évolution du matériau selon les conditions de recuit pour essayer de comprendre le processus de formation des phases. Le procédé à 4 étapes est appliqué pour des recuits à température supérieure à 400°C afin de suivre l'évolution de la phase chalcopyrite. Le tableau 3.1 résume les conditions des opérations effectuées.

Echantillon	Température de recuit (C°)	Procédé de recuit
E1	0	Aucun
E2	300	3 étapes
E3	350	3 étapes
E4	400	3 étapes
E5	450	4 étapes
E6	500	4 étapes

L'échantillon 1 n'a reçu aucun traitement et sert de référence pour les autres films.

2. Analyse des diffractogrammes:

La figure 3.4 montre les spectres DRX des échantillons. Toutes les raies caractéristiques du CIS sont observées respectivement aux valeurs de 2θ égales à 26.7, 44, 53, 70,9 et 81.5° [1-4]. Pour comparaison, les spectres sont normalisés en intensité du pic correspondant au plan (112) à $2\theta = 26.7^\circ$. Dans le tableau 3.2, nous rapportons les valeurs de la surface de l'aire sous les pics des plans (112) et (220, 224) ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur (FWHM) et nous calculons le rapport des intensités des raies (112)/(220, 224).

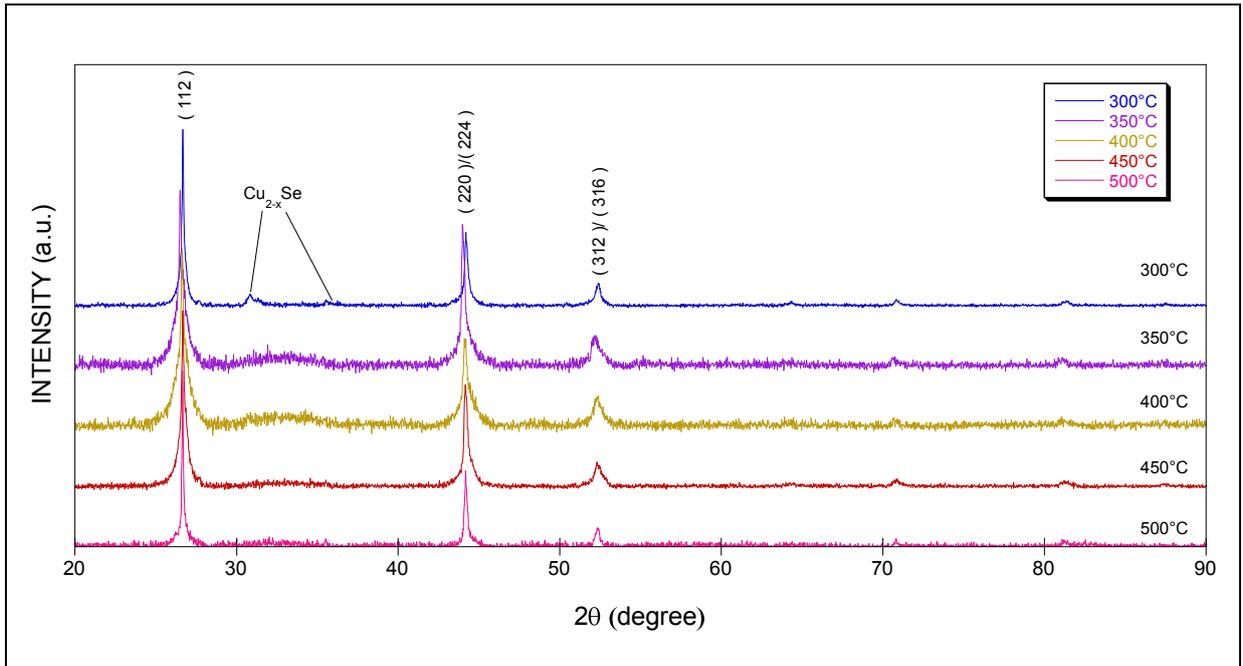


Figure 3.4 : Diffractogramme des échantillons traités avec différentes conditions de recuit.

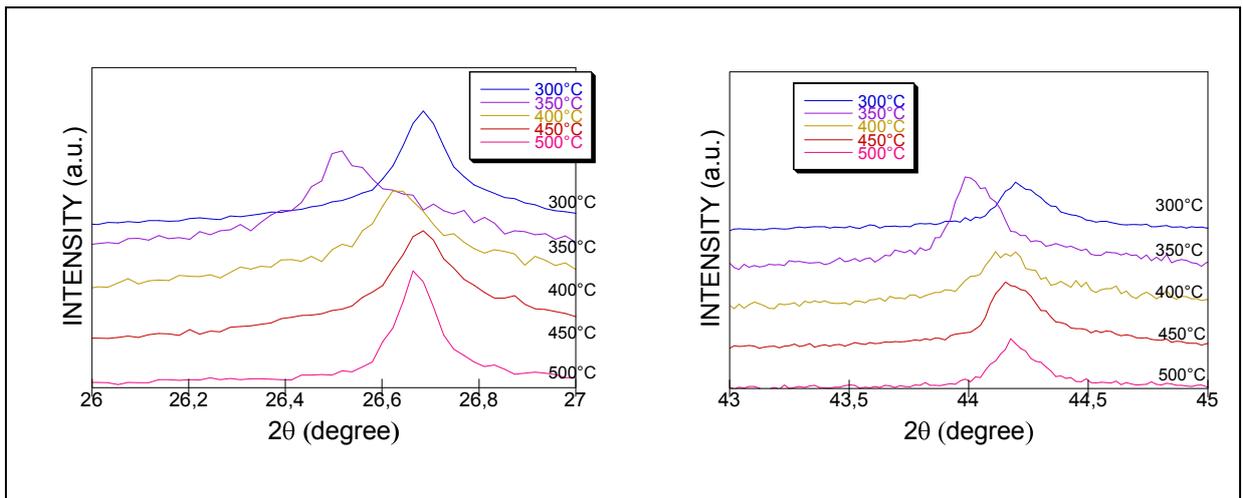


Figure 3. 5 : Evolution du pic correspondant au plan (112) et (220)/ (204) dans la plage de températures [350-500°C]

Tableau 3.2 : Comparaison des caractéristiques des raies DRX des échantillons obtenus avec différentes conditions de recuit

Température utilisé (°C)	Plan				Intensity ratio (112): (220)/(204)
	(112)		(220)/(204)		
	Net area (Cps*deg.)	FWHM (°)	Net area (Cps*deg.)	FWHM (°)	
300	1.070	0.137	0.673	0.256	1 :0.63
350	0.804	0.366	0.551	0.249	1 :0.69
400	0.784	0.288	0.454	0.419	1 :0.58
450	1.175	0.216	0.670	0.265	1 :0.57
500	1.174	0.101	0.683	0.220	1 :0.58

◆ Evolution de la phase des pic (112) et (220)/(204)

Cette valeur renseigne sur la cristallinité du matériau. Une raie large indique un degré de cristallisation faible comparée à une raie fine. Dans le procédé de recuit standard, on constate un décalage de la raie (112) vers les faibles valeurs de θ lorsque la température évolue de 300 à 350°C, ce qui montre une évolution opposée à celle observée dans les échantillons recuits à d'autres températures. Ce pic peut être attribué à la phase CIGS formée au-dessous de 200°C. Quand la température de recuit augmente au-delà de cette valeur et ce jusqu'à 500°C, la raie observée devient plus fine, suggérant une nouvelle cristallisation. L'évolution des raies (220, 224) est similaire à celle observée pour la raie (112).

D'autre part, l'examen des rapports d'intensité des raies (112)/ (220, 204) montre qu'il reste approximativement constant lorsque la température augmente de 400 à 500°C et indique que le traitement à température n'a pas modifié de façon notable la structure du composé au-delà de 400°C.

La raie correspondante au plan (112) est connue pour son intensité élevée du fait de faible énergie de surface par rapport aux autres plans [5-7]. Les atomes Se migrent vers ce plan pour former le composé à basses températures et lorsque des températures de recuit plus élevées sont utilisées, ces atomes tendent à diffuser pour former d'autres phases, notamment celles correspondantes aux plans (220, 204). Par conséquent, on observe une croissance des pics de ces plans avec la température de recuit, indiquant que les films deviennent plus polycristallins.

Par ailleurs, l'examen de l'évolution de cette raie en fonction de la température (figure 3.3) révèle qu'un déplacement vers les plus grands angles de diffraction a été observé, indiquant que les distances inter-réticulaires ont changé. Il est suggéré que ce décalage est issu de l'augmentation de la concentration de Ga [8] qui modifie également les raies des plans (220) et (204). On remarque également qu'à partir de 400°C, la raie correspondante au plan (112) reste pratiquement constante en position et suggère que la concentration de gallium est devenue stable, sans évolution notable.

◆ Phase Cu_{2-x}Se

Cette phase est apparente dans le spectre du composé recuit à 300°C et correspond aux pics d'angle $2\theta = 30.9^\circ$ et $2\theta = 35.5^\circ$. Lorsque la température de recuit augmente, leur intensité diminue et finit par disparaître à 450°C. L'explication possible de cette évolution est la suivante : quand la température du matériau est inférieure à 350°C, l'énergie fournie n'est pas suffisante pour déclencher la fusion des phases Cu_{2-x}Se et InGa. Par conséquent, la phase Cu_{2-x}Se est cristallisée dans le film au début du processus de refroidissement et est observée dans le diffractogramme. A température plus élevée, la réaction entre les phases Cu_{2-x}Se et InGa est déclenchée pour former le CIGS contenant du gallium et entraîne la disparition de la phase Cu_{2-x}Se à la fin de la réaction.

3. Analyse des spectres Raman:

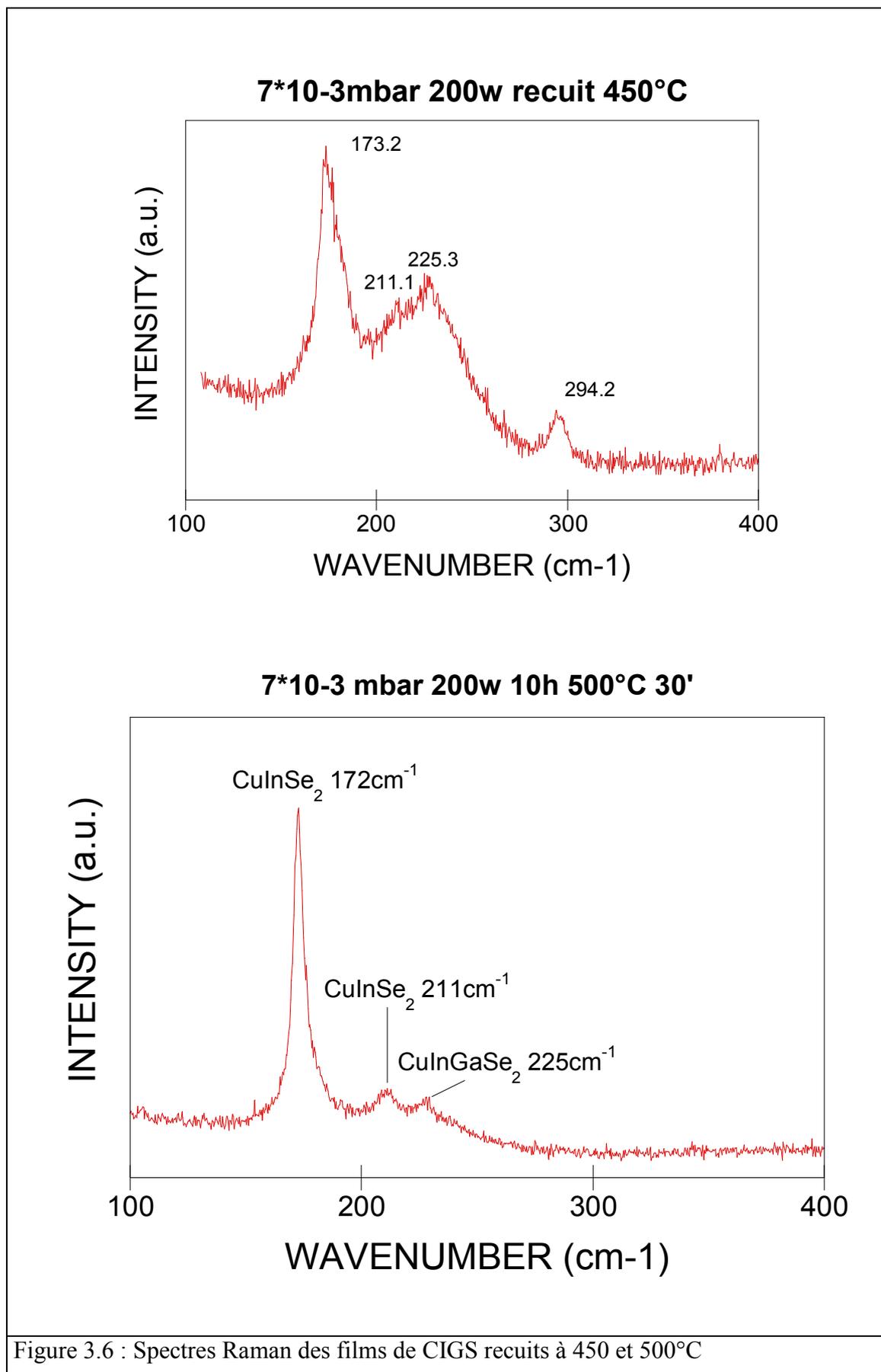
Le spectre Raman des films CIGS formé à $T = 500^\circ\text{C}$ est représenté dans la figure 3.6. Une bande de forte intensité est centrée à 172 cm^{-1} et deux autres bandes de plus faible intensité sont observées à 211 et 225 cm^{-1} respectivement. On note l'absence de la bande située vers 260 cm^{-1} , rapportée dans la littérature [9, 10] qui correspond à la phase Cu_{2-x}Se , qui se forme dans les films recuits à basses températures. Ce résultat est en accord avec celui obtenu en analyse RDX et s'explique par la réaction de la phase avec InGa.

Concernant la bande de 172 cm^{-1} , elle correspond au mode A_1 du la phase chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et résulte des vibrations des atomes Se avec les atomes Cu et In au repos. Les valeurs rapportées dans la littérature [11- 13] varient entre $172\text{-}176\text{ cm}^{-1}$ et peuvent être reliées à la composition du chalcopyrite, à savoir la variation de l'insertion de Ga dans la maille du chalcopyrite. Une étude de variation de la position de cette bande en fonction du rapport de concentrations de $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ montre que le glissement vers un nombre d'onde élevé traduit un enrichissement en gallium de la surface de l'échantillon [14]. Si on se base

sur les résultats de cette étude, la teneur en gallium dans les couches obtenues serait assez faible, au moins sur leur surface. Cela signifierait également que la composition des films n'est pas homogène probablement dû au phénomène de diffusion conséquemment au traitement thermique appliqué. Les bandes secondaires de faible intensité sont observées à 211 et 225 cm^{-1} et sont attribuées au mode B_2 de la phase CuInSe_2 et (B_2/E) de la phase CuInGaSe_2 . Si on compare les spectres Raman des films recuits à 450 et 500°C, on constate un augmentation de l'intensité de la bande à 211 au détriment de celle à 225 cm^{-1} . Cette évolution suggère que les atomes Ga ont progressivement diffusé lors du recuit, laissant une surface appauvri en Ga. En même temps, la bande principale à 172 cm^{-1} augmente en intensité et devient plus fine (diminution de sa largeur à mi hauteur). L'interprétation de cette évolution peut être la suivante : le recuit à haute température du composé réduit les défauts structuraux en même temps que les phases binaires permettant l'obtention d'une seule phase de chalcopyrite tout en améliorant à la fois la structure et la composition du film.

A noter dans le spectre Raman de l'échantillon recuit à 450°C la présence d'une bande centrée vers 294 cm^{-1} , ce bande sont attribuée au mode Cu_{2-x}Se crée par un environnement de température insuffisante pendant le recuit [15].

A signaler que des études de l'influence de la concentration d'autres éléments du composé sur le déplacement des bandes de Raman ont également donné une description de la tendance d'évolution des spectres [16] en fonction de ces éléments. Cependant, l'exploitation des résultats de ces études devient rapidement complexe et difficile à appliquer.



4. Analyse de composition par EDX:

Pour mieux comprendre les différents processus de la transformation du matériau par les traitements thermiques, nous avons analysé la composition des films en utilisant l'analyse EDX.

Les concentrations élémentaires des échantillons traités à différentes températures sont résumées dans le tableau 3.2 et la figure 3.7 illustre leur évolution.

Echantillon	Température de recuit (°C)	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)
Non recuit		23	29	19	28
1	300	23	32	18	27
2	350	23	31	19	26
3	400	21	35	21	23
4	450	23	36	22	19
5	500	25	38	16	21

Selon les travaux antérieurs, la composition des matériaux CIGS performants est approximativement 25/18.5/6.5/50 pour Cu, In, Ga et Se [17]. On utilise fréquemment les rapports suivants pour évaluer la qualité des composés : $R_1 = (Ga\% / (Ga\% + In\%))$ et $R_2 = (Cu\% / (Ga\% + In\%))$. Pour un matériau CIGS performant, les valeurs des rapports R_1 et R_2 sont respectivement $\sim 0,3$ et ~ 1 . Il est cependant difficile d'établir des chiffres précis pour les valeurs mentionnées car elles varient dans une large gamme selon les résultats rapportés dans la littérature. De plus, la concentration des éléments est trouvée souvent inhomogène dans les films à cause des conditions de traitement thermique. Par conséquent, il n'y a pas une formule précise pour la composition des meilleurs films de CIGS mais les performances s'apprécient généralement par les rapports R_1 et R_2 définis précédemment.

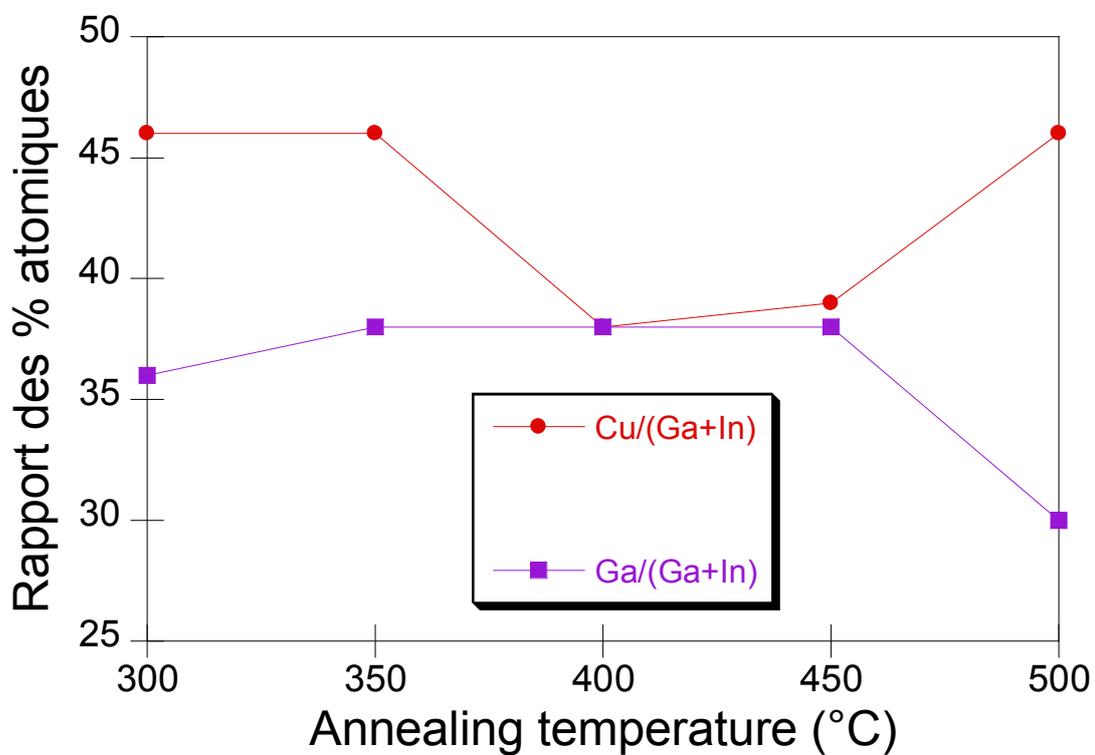
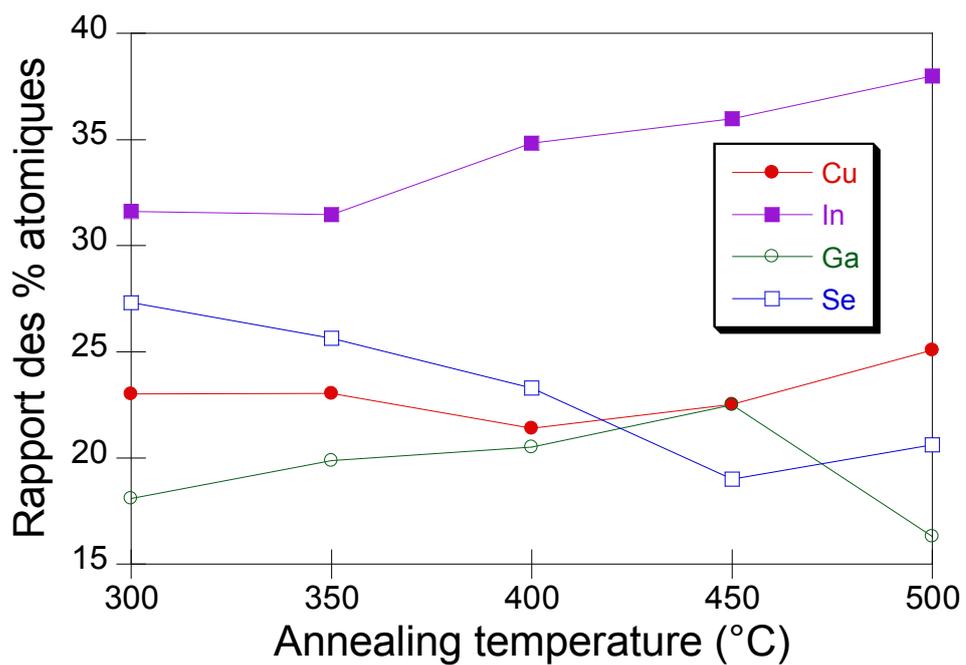


Figure 3.7 : Composition des films de CIGS en fonction de la température de recuit

Il est à noter que même pour les meilleurs films de CIGS, une large variation des valeurs des rapports R1 (de 0,30 à 0,35) et de R2 (0,80 à 0,92) a été mesurée dans les mêmes matériaux sans qu'une règle précise de sélection a été établie [18].

On constate que la composition des films obtenus dans cette étude ($\text{Cu}_{23}\text{In}_{29}\text{Ga}_{19}\text{Se}_{28}$) est éloignée de celle des matériaux de CIGS habituellement utilisés [19, 20]. Il faut savoir que cette distorsion des rapports d'éléments est due à une grande quantité d'oxygène qui représente d'environ 21% en masse dans l'échantillon avant le recuit et 23% après. Nous rappelons que la composition de la cible d'origine n'a pas pu être obtenue auprès du fabricant et que nous n'avons pas pu établir avec certitude les causes de cette anomalie. Il est par contre constaté que la composition de nos films reste relativement constante pour les échantillons non traités, ce qui tend à indiquer que le dépôt s'est effectué dans des conditions contrôlées.

L'oxygène est présent pendant la phase de pulvérisation. D'abord, le temps nécessaire pour un dépôt d'une épaisseur de $1,5 \mu\text{m}$ est à l'ordre de 72 heures en raison de la capacité du bâti utilisé. Donc il est possible que les échantillons soient oxydés avant même d'être retirés de l'enceinte. Nous supposons que l'oxygène réagit avec Ga et In, et forme les oxydes Ga_2O et In_2O_3 qui seraient présent dans la composition finale. La composition du dépôt déterminé sans tenir compte de ces oxydes est $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_{1,2}$, ce qui correspond à un composé pauvre en sélénium à cause des pertes pendant le dépôt. Cependant, nous n'avons pas la possibilité de démontrer cette hypothèse.

◆ Evolution des rapports R1 et R2 en fonction de la température de recuit

La figure 3.6 montre l'évolution des rapports R1 et R2 en fonction de la température de recuit de 300 à 500°C. Comme nous l'avons mentionné, la composition des films est différente de celle des matériaux CIGS habituellement obtenus, les valeurs des rapports R1 et R2 sont $\sim 0,38$ et $0,42$ pour les films recuits à 300°C. On constate que ces rapports restent relativement constants, et en considérant que la concentration des éléments n'est pas homogène en surface et en volume des films, il est difficile de conclure sur les processus de transformation de phases se basant uniquement sur les mesures de concentration.

5. Analyse de la morphologie des films et traitement thermique:

Les analyses de la morphologie ont été effectuées selon le protocole suivant : les films analysés ont été fabriqués en même temps et ont été répartis en lots. Les films de chaque lot ont été recuits à une température donnée et ensuite transférés au microscope pour observation.

On peut considérer que les micrographies des films reflètent correctement l'évolution de la morphologie lorsque la température de recuit varie.

◆ Morphologie des films

La figure 3.9 montre l'évolution de la morphologie observée par MEB en fonction de la température atteinte en fin de palier. On observe une transformation progressive de la surface des films lorsque la température augmente. Sur un film sans traitement thermique, la surface est granuleuse, couverte de grains de taille ~ 50 nm mais approximativement uniforme et ne montrant aucune phase distincte (mesuré par XRD et MEB). Après un recuit à 300°C , on voit apparaître des particules plus ou moins sphériques dont la densité croît au fur à mesure que la température de recuit augmente. En même temps, la taille des particules est devenue plus importante, atteignant $\sim 1\mu\text{m}$ pour la température $T = 500^\circ\text{C}$.

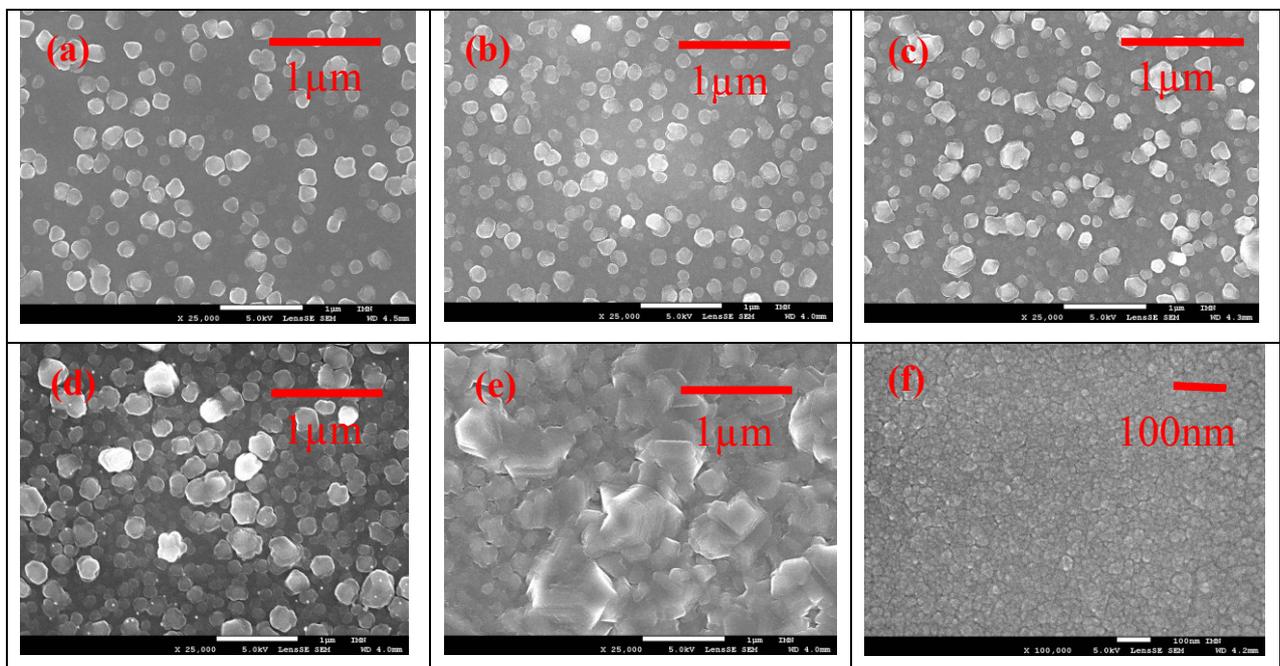
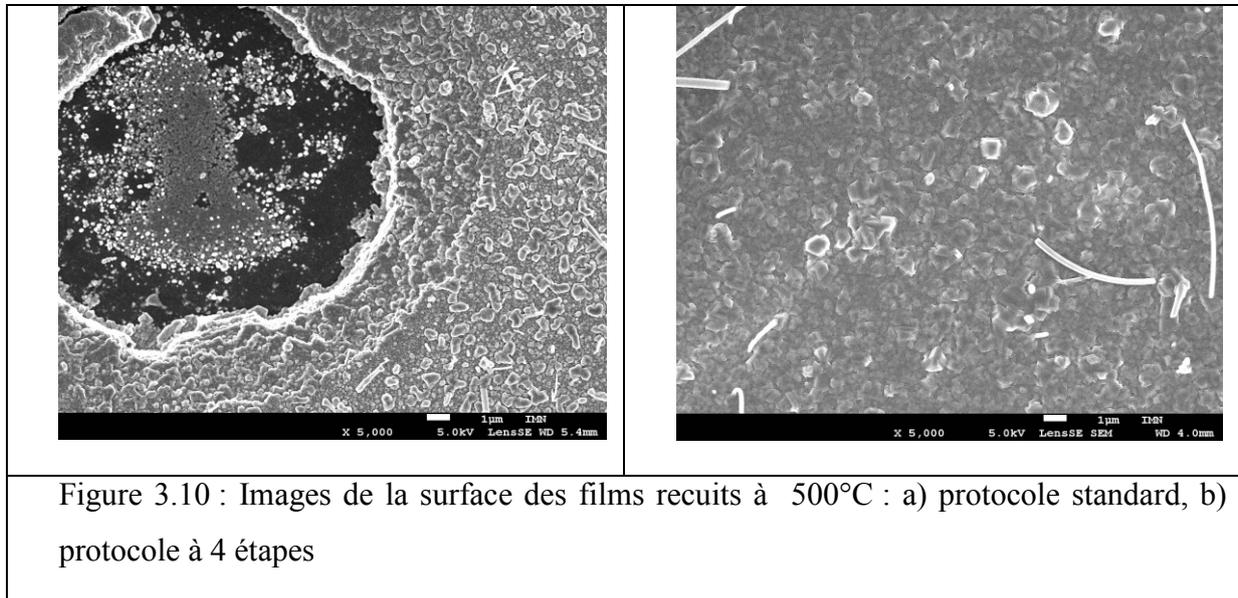


Figure 3.9 : Morphologie des films recuits à la température a) 300°C b) 350°C - c) 400°C - d) 450°C - e) 500°C -f) sans recuit

◆ Morphologie des films en fonction des recuits

Pour comprendre l'effet de la phase de refroidissement sur la structure du matériau, nous avons comparé la morphologie de deux films fabriqués dans des conditions identiques mais recuits selon les protocoles différents décrits dans la première partie de ce chapitre.

La figure 3.10 montre les images obtenues sur ces films recuits à $T=500^{\circ}\text{C}$. On observe la formation des microfils sur la surface des films. La densité des fils est importante sur les films recuits selon le protocole standard.



Pour les films recuits à $T=300^{\circ}\text{C}$ par cette méthode (image non montrée ici), les fils sont moins nombreux et de taille plus petite mais quand la température augmente, la densité et la taille des fils deviennent importantes. Avec la méthode à 4 étapes, la morphologie des films changent radicalement. Le nombre et la taille des fils diminuent de façon notable quand la température augmente. Par ailleurs, l'analyse par HRTEM de ces fils (figure 3.11) montre que leur structure correspond à celle du composé CuSe , avec une symétrie hexagonale une cristallinité élevée. L'analyse en EDX des microfils (figure 3.12) confirme ce résultat montrant une absence d'indium et du gallium, contrairement à la composition de la surface du film.

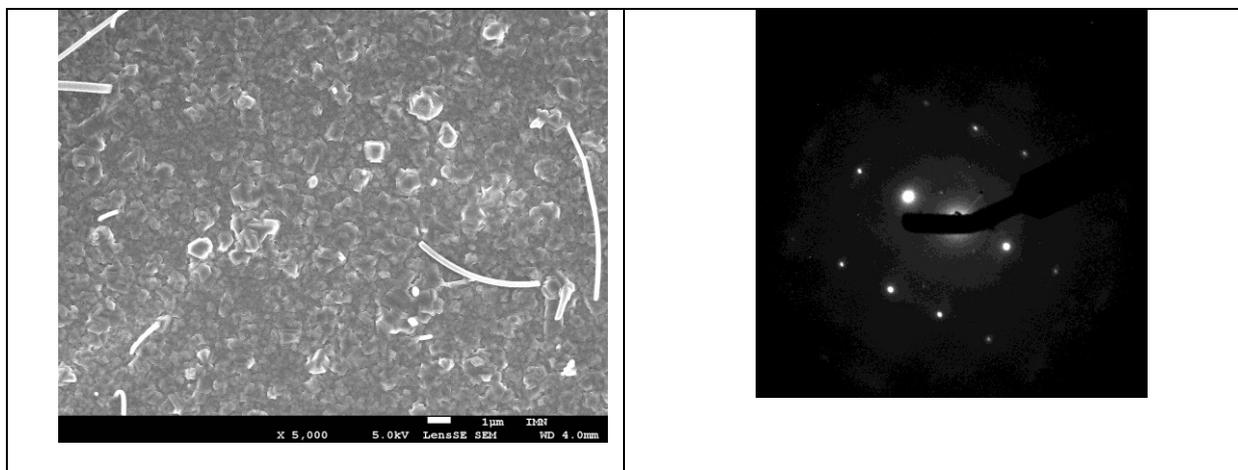


Figure 3.11: Images de la surface des films recuits à 500°C selon le protocole à 4 étapes :
a) Image obtenue au microscope HRTEM, b) Cliché de diffraction de rayons X des microfils

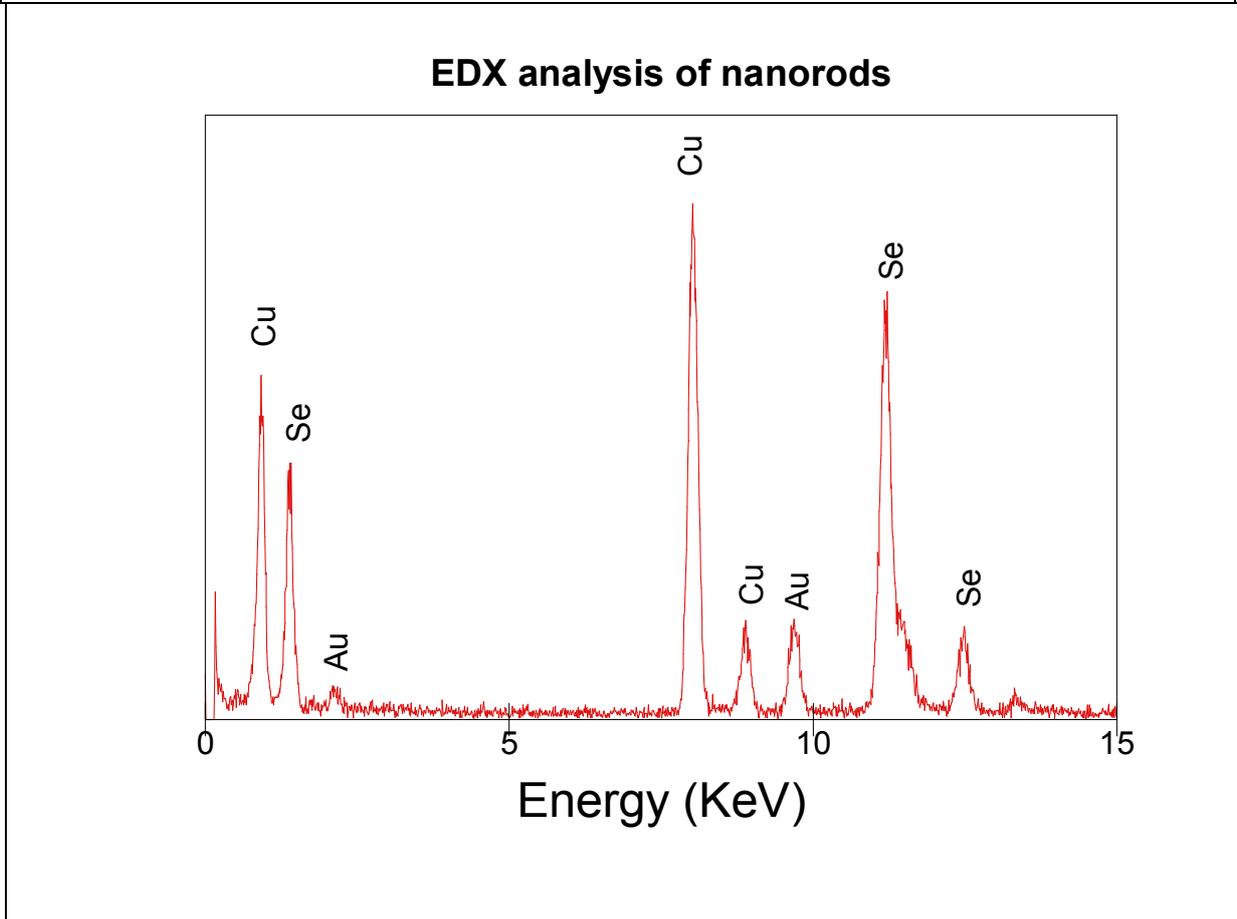


Figure 3.12 : Spectre EDX obtenu sur un microfil à la surface des films

Nous expliquons cette modification par la durée de l'étape de refroidissement qui est importante et a permis la réaction entre CuSe et InGa pour former la structure de chalcopyrite [21- 23], réduisant ainsi les microfils sur la surface.

Pour examiner les détails de la couche obtenue, nous avons réalisé les clichés des sections des films traités à différentes températures. La figure 3.13 montre l'évolution des sections en fonction de la température de recuit. On observe une évolution de l'état amorphe (Recuit à $T = 300^{\circ}\text{C}$) à l'état cristallin (couche recuite à $T = 500^{\circ}\text{C}$). Cette évolution est progressive, passant de la formation des grains de petite taille (100-400 nm dans les couches recuites à $T = 350^{\circ}\text{C}$) aux grains de grande taille ($\sim 1 \mu\text{m}$ dans les couches recuites à $T = 450^{\circ}\text{C}$) de structure colonnaire, régulièrement orientés sur toute l'épaisseur du film. Ces dernières structures indiquent que les films recuits à haute température possèdent une

meilleure morphologie, ce qui suggère qu'une structure cristalline régulière est obtenue après le traitement thermique. Cette propriété est considérée comme un facteur important pour obtenir une couche de bonne conductivité par rapport à celles non recuites ou recuites à basse température.

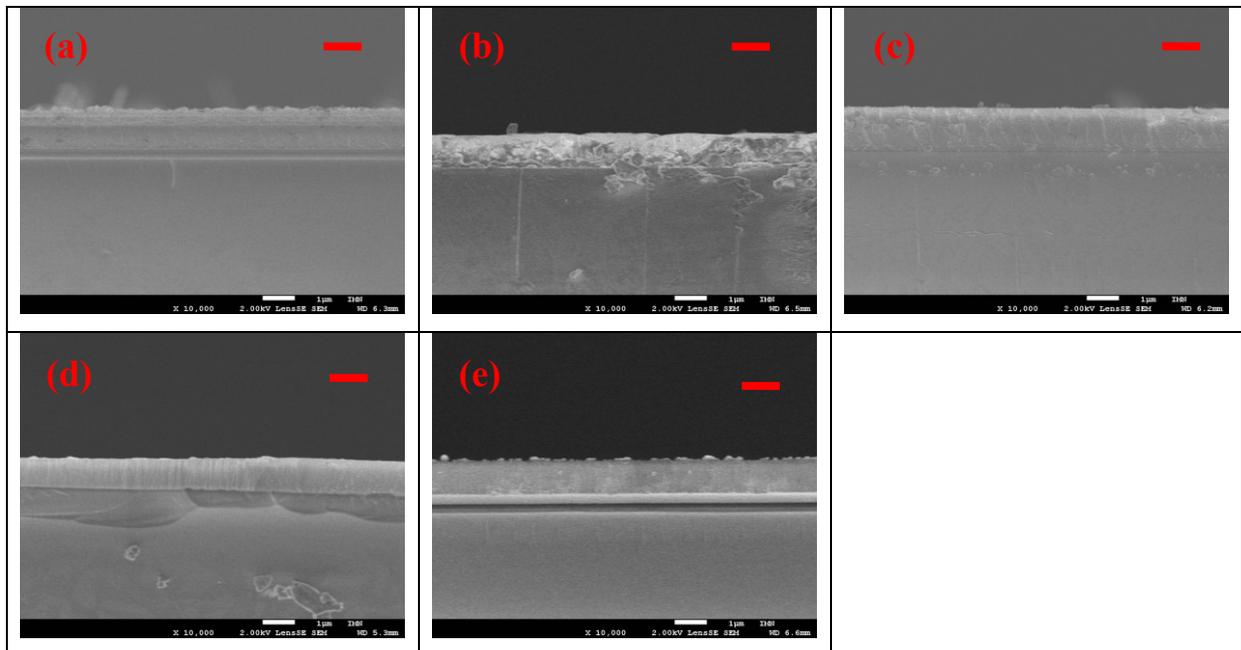


Figure 3.13 : Images des sections des films recuits à différentes températures : a) 300°C - b) 350°C - c) 400°C - d) 450°C - e) 500°C

IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans cette partie, nous avons présenté les analyses effectuées sur les films que nous avons déposés par pulvérisation cathodique. La composition des films est différente de celle habituellement reportée sur le CIGS. Nous pensons que cet écart provient de deux causes possibles : 1. d'une part, la composition originale du matériau n'a pas pu être obtenue auprès du fournisseur (après livraison de la cible) de telle sorte que nous n'ayons pas pu savoir si nous avons une composition proche de celle des meilleurs matériaux CIGS. 2. d'autre part, le déficit en sélénium est également observé après recuit dans les films fabriqués en laboratoire. Pour compenser cette perte, une sélénisation sera nécessaire. Faute de temps, cette opération n'a pas pu être mise en œuvre mais elle sera nécessaire pour les travaux futurs.

Notre objectif important dans ce travail étant la caractérisation des défauts électriques par notre méthode de spectroscopie des pièges profonds par la charge qui est une technique nouvelle d'investigation des défauts des matériaux CIGS. Le chapitre suivant est consacré à cette étude.

V. REFERENCES

- [1] Y.A. Wang, C. Pan, N.Z. Bao, A. Gupta, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 1961-1964. Synthesis of ternary and quaternary $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 < x < 1$) semiconductor nanocrystals.
- [2] E.R. Baek, V. Astini, A. Tirta, B. Kim, *Current Applied Physics*, 11 (2011) S76-S80. Phase evolution of CIGS alloyed compound synthesis by direct melting method.
- [3] E. Yassitepe, Z. Khalifa, G. H. Jaffari, C.S. Chou, S. Zulfiqar, M.I. Sarwar, S.I. Shah, *Powder Technology*, 201 (2010) 27-31. A new route for the synthesis of $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ powder for solar cell applications.
- [4] D.Y. Lee, S. Park, J. Kim, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2010) 969-972. Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition.
- [5] A.J. Zhou, D. Mei, X.G. Kong, X.H. Xu, L.D. Feng, X.Y. Dai, T. Gao, J.Z. Li, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6068-3074. One-step synthesis of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ absorber layers by magnetron sputtering from a single quaternary target.
- [6] J.E. Jaffe, A. Zunger. *Physical Review B*, 64 (2001) 241304. Defect-induced non polar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors.
- [7] C. Lei, A. Rockett, I.M. Robertson, W.N. Shafarman, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 073518. Void formation and surface energies in $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$.
- [8] D.Y. Lee, S. Park, J. Kim, *Current Applied Physics*, 11 (2011) S88-S92. Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition.
- [9] Y.P. Fu, R.W. You, K.K. Lew, *Journal of The Electrochemical Society*. 56 (2009) D553-D557. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ absorber layer fabricated by pulse-reverse electrodeposition technique for thin films solar cell.
- [10] W. Witte, R. Kniese, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 867-869. Raman investigations of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films with various copper contents.
- [11] D.Y. Lee, S. Park, J. Kim, *Current Applied Physics*, 11 (2011) S88-S92. Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition.
- [12] V.I. Roca, A. Shavel, E. Saucedo, S.J. Ferrre, J.A. Garacia, A.P. Rodriguez. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 83-88. Assessment of absorber composition and nanocrystalline phases in CuInS_2 based photovoltaic technologies by ex-situ/in-situ resonant Raman scattering measurements.
- [13] H. Miyazaki, R. Mikami, A. Yamada, M. Konagai, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 2055-2058. $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ thin film absorber with high Ga contents and its application to the solar cells.

- [14] I.H. Choi, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 4390-4393. Raman spectroscopy of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ for in-situ monitoring of the composition ratio.
- [15] T. Delsol, A.P. Samantilleke, N.B. chaure, P.H. Gardiner, M. Simmonds, I.M. Dharmadasa, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82 (2004) 587-599. Experimental study of graded bandgap $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$ thin films grown on glass/molybdenum substrates by selenization and sulphidation.
- [16] W. Witte, R. Kniese, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 867-869. Raman investigations of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films with various copper contents.
- [17] I. Repins, M.A. Conteras, B. Egass, C. Dehart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16 (2008) 235-239. 19.9%-efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2% fill factor.
- [18] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (2011) 894-897. New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%.
- [19] J.A. Frantz, R.Y. Bekele, V.Q. Nguyen, J.S. Sanghera, A. Bruce, S.V. frolov, M. Cyrus, I.D. Aggarwal, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7763-7765. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization
- [20] S.M. Kong, R. Fan, S.H. Jung, C.W. Chung, *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) 1320-1324. Characterization of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films prepared by RF magnetron sputtering using a single target without selenization
- [21] T. Walter, H.W. Schock, *Thin Solid Films*, 224 (1993) 74-81. Crystal growth and diffusion in CuInGaSe_2 chalcopyrite thin films
- [22] J.R. Turtle, M. Contreras, M.H. Bode, D. Nilas, D.S. Albin, R. Matson, A.M. Gabor, A. Tennant, A. Duba, R. Noufi. *Journal of Applied Physics*, 77 (1995) 153-161. Structure, chemistry, and growth mechanisms of photovoltaic quality thin film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ grown from a mixed phase precursor.
- [23] S. Merdes, A. Kinoshita, Z. Hadjoub, M. Sugiyama, H. Nakanishi, M. Sano, S. Ando, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7335-7339. Effect of alternating Cu poor/Cu rich/Cu poor/Cu rich/ layers of metal naphthenates in the growth process on the properties of CuInSe_2 thin films prepared by the spin-coating technique.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DE DEFAUTS ELECTRIQUEMENT ACTIFS DANS LES FILMS DE CIGS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation de défauts dans les films de CIGS fabriqués par la méthode de pulvérisation décrite dans le chapitre 3. Pour les mesures électriques, il a été nécessaire de réaliser les diodes de structure Métal-Semiconducteur-Métal (MSM) afin d'appliquer une tension au film actif et de mesurer le courant et les charges circulant dans le dispositif. Il ne s'agit pas dans ce travail d'étudier une cellule solaire mais bien d'examiner les films CIGS seuls, sans autres couches de transport ou d'injection. Les structures complexes n'apportent pas de renseignements supplémentaires pour la compréhension du comportement électrique du film semiconducteur et pourront faire l'objet d'un autre travail dans le futur.

I. INTRODUCTION

1. De l'importance des défauts dans le transport des semiconducteurs

Les cristaux semiconducteurs sont décrits par des réseaux parfaitement structurés dans lesquels les atomes ou molécules sont disposés de façon régulière et uniforme. Les propriétés de transport de ces matériaux se basant sur cette description ont été étudiées, calculées aboutissant à des résultats vérifiables et vérifiés expérimentalement dans de nombreux cas. Les matériaux semiconducteurs sont différents en réalité. Leur édifice n'est pas toujours parfait car de nombreux défauts sont créés dans les matériaux pendant leur synthèse et leur élaboration. Ces défauts sont inévitables et leur impact sur la densité de courant qui traverse cette couche n'est pas en général aussi évident, c'est parce qu'il est impossible d'avoir des matériaux parfaitement constitués comme référence, c'est-à-dire sans défauts. Les mesures réalisées sont toujours faites sur des structures contenant plus ou moins de défauts et leur présence ne sera aperçue que lorsque la densité ou concentration de ces défauts deviennent importantes. C'est le cas des semiconducteurs dégradés par exemple, dans lesquels les défauts par leur action modifient de façon notable le transport des porteurs et affectent par conséquent les paramètres de transport.

Du point de vue de formation, on peut distinguer les défauts volontairement introduits dans le matériau (par exemple par dopage où les impuretés sont ajoutées de façon contrôlée pour modifier la conductivité, le type de porteurs de charge) et ceux créés de façon non contrôlée (par exemple des lacunes du réseau, ruptures de chaînes des matériaux organiques...). La présence d'un défaut dans un réseau cristallin modifie en premier le

potentiel électrique local. En conséquence, il modifie la distribution des états électroniques en fonction de l'énergie, et donc affecte le transport des porteurs de charge.

Ces défauts jouent un rôle important dans le transport des charges car ils agissent sur leur mouvement en les capturant ou relâchant et rendent incontrôlables les paramètres électriques du matériau et ceux des dispositifs qui l'utilisent. Ils ont donc une influence certaine sur les performances, la fiabilité et la dégradation des semiconducteurs et il est primordial de connaître leurs caractéristiques afin de contrôler les propriétés de transport du semiconducteur, et de trouver des moyens pour maîtriser la formation de ces défauts (modifier la synthèse pour améliorer la qualité des matériaux, la méthode d'élaboration pour minimiser la création, les matériaux en contact avec la couche active ...). Les défauts qui sont électriquement actifs sont appelés pièges. Les paramètres qui leur sont associés seront détaillés dans la section des mesures.

Nous rappelons maintenant l'état de l'art des connaissances sur les défauts dans le cas des matériaux CIGS.

2. Les défauts dans le CIGS

Les travaux sur les défauts dans les composés de CIGS ont été menés par plusieurs équipes de recherche utilisant de nombreuses et diverses techniques de caractérisation. Les paramètres importants tels que l'énergie d'activation, concentrations et section efficaces de capture ont été étudiés dans les cellules solaires à base de CIGS. Cependant, l'identification de la nature (structurale ou chimique) de ces défauts reste encore un sujet de discussion [1]. Des calculs théoriques se basant sur la structure des composés ont été menés pour tenter d'assigner les niveaux énergétiques des défauts [2] mais la comparaison avec les résultats expérimentaux montre souvent de grands écarts. Les difficultés rencontrées dans les calculs ou mesures des défauts peuvent avoir diverses causes. Dans le cas du composé CuInSe_2 par exemple, Zhang [3] ont trouvé que les énergies de formation des défauts ne sont pas constantes mais dépendent du potentiel électronique et du potentiel chimique des atomes. Il en résulte que les variations des phases du composé pourraient induire des niveaux de défauts variables et les valeurs expérimentales peuvent différer largement. Il est en effet constaté que les films de CIGS étudiés ont une composition chimique variable ; certains composés ont une composition très proche de celle du matériau présentant les meilleures caractéristiques ($\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$), mais dans la plupart des cas, elle est largement différente. Par ailleurs, les techniques habituellement employées pour les mesures quantitatives de pièges dans les

semiconducteurs classiques telles que la spectroscopie d'impédance (IS) ou la spectroscopie des pièges profonds (DLTS) ont également leurs limites.

Pour étudier une structure complexe telle que celle d'une cellule solaire, il sera difficile d'effectuer les mesures sur un seul type de structure pour identifier la localisation et le type de défauts parce que il y a plusieurs interfaces dans de telle structure et que dans chaque couche de la cellule, il peut y avoir différentes types de défauts (électrons ou trous). Pour bien identifier et localiser les défauts, la démarche logique sera de déterminer les défauts dans les structures simples (à une seule couche) puis ajouter une seconde couche et identifier les défauts nouvellement détectés ainsi de suite. Cette démarche a été rarement utilisée et dans la plupart des études en pratique, un seul type de structure est employé et l'identification des pièges est souvent confuse, parfois même contradictoire. La figure 4.1 est extraite de la thèse de P.K. Johnson [4] dans laquelle les énergies d'activation des défauts sont rapportées à partir des résultats de calcul et expérimentaux. Les types des défauts sont également indiqués.

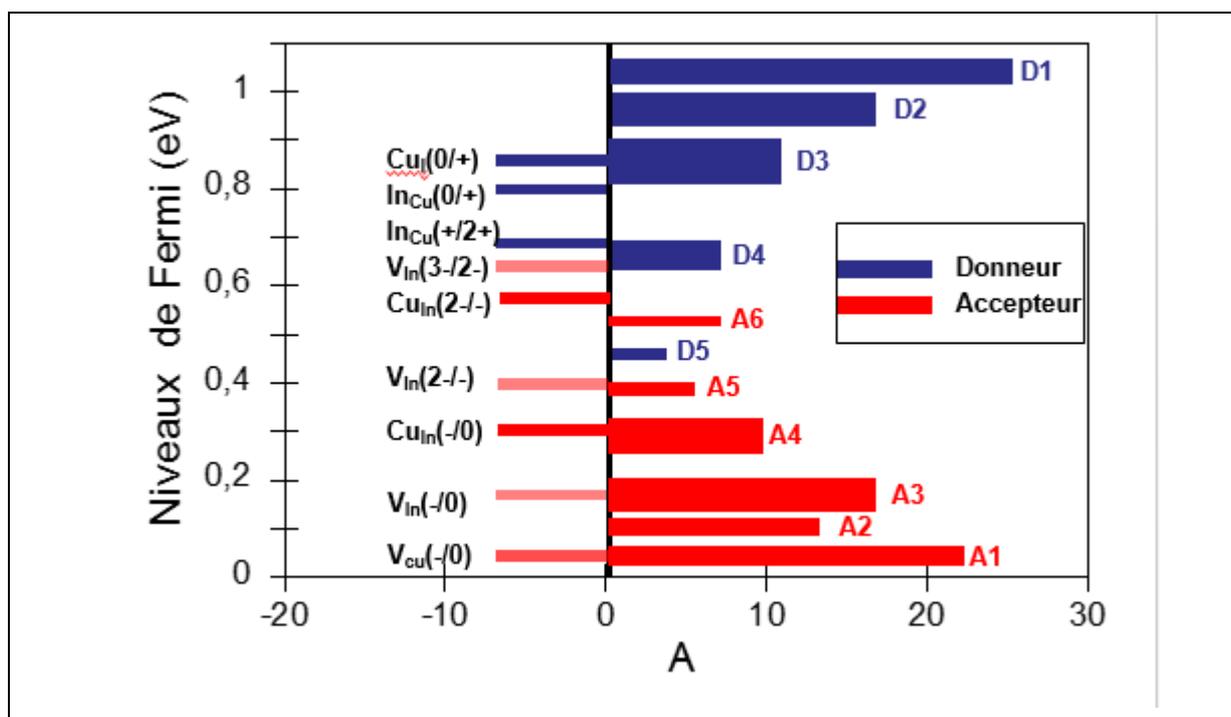


Figure 4.1 : Energie d'activation des pièges calculée et mesurée dans le CuInSe₂ (reproduit de la référence 1)

Les défauts comportent deux groupes désignés par N₁ et N₂. Le premier groupe concerne des défauts donneurs (pièges à électrons) dont les niveaux s'étalent sur 50 à 200 meV en-dessous de E_c. Les sites de Cu et Se sont supposés à l'origine de ces états de défauts. Certaines études [5] attribuent l'origine de ces défauts à l'interface Le deuxième groupe N₂ concerne les défauts accepteurs (pièges à trous) de niveaux compris dans l'intervalle 100-300 meV en haut de eV. L'examen en détails de ces défauts accepteurs fait apparaître le rôle des

atomes de cuivre et de gallium selon le scénario suivant [6]. Pour les composés riches en cuivre, les défauts (240-375 meV) sont soit des lacunes de Ga soit des sites substitutionnels de Cu. Pour les échantillons riches en Ga, deux types de défauts sont présents. Les défauts peu profonds (130 mV) peuvent être neutralisés par un recuit à l'air et attribués aux défauts de surface ou à une diffusion des atomes de Cu en volume. Les défauts accepteurs profonds (250 mV) sont sensibles à la présence de sodium (Na) qui provient des substrats de verre. Leur densité diminuerait lorsque les films sont déposés sur des substrats de verre contenant du sodium. Ces mêmes défauts augmentent quand les porteurs minoritaires sont injectés dans le film sous éclairage

Il faut signaler que les labels utilisés pour désigner les défauts dans ces composés ne sont pas uniformisés de telle sorte que l'on peut dénombrer de nombreuses lettres pour désigner les mêmes types de défauts [7, 8]. Nous utiliserons les symboles proposés par les groupes à l'origine de ces labels dans la suite de ce chapitre.

Il est à noter également que les techniques employées pour le dépôt des films peuvent affecter la qualité du matériau obtenu et par conséquent, les états de défaut. Aussi, une comparaison des paramètres de défauts entre deux composés produits par différentes méthodes de fabrication doit être envisagée avec prudence. Par exemple, pour les composés de CuInSe_2 , plusieurs compositions peuvent être obtenues selon le rapport des éléments (CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 ...) et on peut s'attendre à ce que les défauts formés dans ces matériaux soient différents en nature ou densité [11].

L'influence des couches tampons sur la formation des défauts dans les cellules complètes a été étudiée pour distinguer les pièges localisés à l'interface ou dans le volume de la couche active [10]. Il a été trouvé que la nature de la couche tampon modifie les niveaux de pièges des dispositifs et indique que les interfaces entre le matériau actif et les couches fonctionnelles sont potentiellement des sites générateurs de défauts. Cependant le processus de formation n'est pas clairement établi.

Les techniques habituellement employées pour étudier les défauts sont : la spectroscopie d'impédance et la spectroscopie des pièges profonds. Les deux techniques mesurent les variations de la capacité de l'échantillon en faisant varier soit en régime de petits signaux (la spectroscopie d'impédance) ou en régime transitoire (la spectroscopie DLTS). Normalement, les paramètres de pièges obtenus sur le même matériau doivent être identiques quelle que soit la méthode expérimentale mais plusieurs études ont signalé des résultats sensiblement différents lorsque la méthode change. Il arrive qu'avec la spectroscopie d'impédance, des niveaux de pièges obtenus par DLTS ne sont pas détectés [11]. En complément, les défauts

peuvent être également déterminés par analyse du courant de charge d'espace à partir des mesures des caractéristiques courant-tension [12], par les mesures de la capacité en fonction de la tension continue appliquée [13] ou des variantes de ces méthodes [14]. Ces méthodes sont parfois applicables aux dispositifs et les informations sur les défauts ne sont pas aussi riches que celles fournis par les spectroscopies d'impédance ou DLTS.

II. CARACTERISTIQUE COURANT TENSION A TEMPERATURE AMBIANTE

1. Les diodes Schottky

Des structures de diode du type Métal1-Semiconducteur-Métal2 ont été réalisées pour les mesures électriques. Typiquement, on utilise le molybdène (Mo) et l'aluminium (Al) pour les électrodes de base et l'électrode supérieure respectivement. Le film actif (CIGS) est déposé sur l'électrode Mo et l'ensemble (Mo/CIGS) est recuit selon la procédure décrite dans le chapitre 3. Finalement, l'électrode Al est déposée sur le film actif pour obtenir la structure étudiée. La surface active de la diode est $\sim 20 \text{ mm}^2$ avec une épaisseur $\sim 1500 \text{ nm}$.

2. Montage

L'échantillon est monté dans une cellule de mesure mise sous vide primaire à l'aide d'une pompe. Une source Keithley 2400 permet d'appliquer une tension continue et de mesurer le courant dans la diode. Un programme de mesure conçu au laboratoire permettant de choisir les paramètres pour minimiser les erreurs dues aux temps de relaxation des charges. Les mesures sont effectuées à température ambiante ($T \sim 300\text{K}$). Les résultats présentés sont représentatifs de plusieurs diodes réalisées.

3. Résultats

a) Diode Mo/CIGS/Al

La figure 4.2 montre la caractéristique $I(V)$ d'une diode Mo/CIGS/Al mesurée à $T=300\text{K}$. On note la dissymétrie de cette caractéristique qui suggère le comportement d'une diode Schottky. En effet, les contacts formés entre la couche CIGS et les électrodes de base sont de nature différente : le contact Mo-CIGS est généralement ohmique tandis que le contact Al-CIGS forme une barrière de potentiel donnant au courant un comportement redresseur.

Pour analyser ce comportement, la caractéristique précédente est représentée avec l'échelle semi-logarithmique (figure 4.3) et logarithmique (figure 4.4).

La courbe de la figure 4.4 est caractéristique d'une conduction limitée par la charge d'espace. Ce mécanisme est observé dans de nombreux semiconducteurs et serait dû à un déséquilibre de charges présentes et injectées dans le semiconducteur. La zone de charge d'espace se développe et un champ électrique sera créé et s'oppose à l'injection des porteurs, ce qui limite leur transport dans le semiconducteur. Dans le cas idéal, lorsque le porteurs est composé d'un seul type, et on ne compte pas l'influence de piège, La densité de courant s'écrit :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 u \frac{V^2}{d^3} \quad (4.1)$$

Dans laquelle d est l'épaisseur du film actif, ε_r est la permittivité relative du matériau et ε_0 est la permittivité du vide.

On distingue trois régions distinctes de courant dans la courbe de la figure 4.4. Dans la région de faibles tensions, la pente de la courbe est ~ 1 , indiquant un régime ohmique où les porteurs intrinsèques sont majoritaires. La deuxième région de forte pente correspond au remplissage des pièges de la couche active et en présence de ces pièges, l'expression de la densité de courant se transforme en :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 u \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (4.2)$$

où θ le rapport du nombre des charges libres au nombre total de porteurs (θ vaut 0 si toutes les charges sont piégées et 1 si toutes les charges sont libres)

La région 3 correspond au transport des charges libres lorsque tous les pièges sont remplis. La tension de transition entre les régions 2 et 3 est appelée tension limite de remplissage de pièges et est notée V_{TFL} (Trap Free Limited). Elle est caractéristique de courant dans les semiconducteurs contenant un niveau discret de pièges. Les paramètres de pièges dans ce mécanisme de conduction peuvent être évalués en utilisant les expressions suivantes : [15]

$$N_T = \frac{2\varepsilon_r V_{TFL}^2}{qd^2} \quad (4.3)$$

et

$$\frac{J(2V_{TFL})}{J(V_{TFL})} = \frac{N_T}{N_{V,C}} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) \quad (4.4)$$

On détermine la valeur de $V_{TFL} = 1,45$ V pour la diode Al-CIGS-Mo dans la figure 4.3.

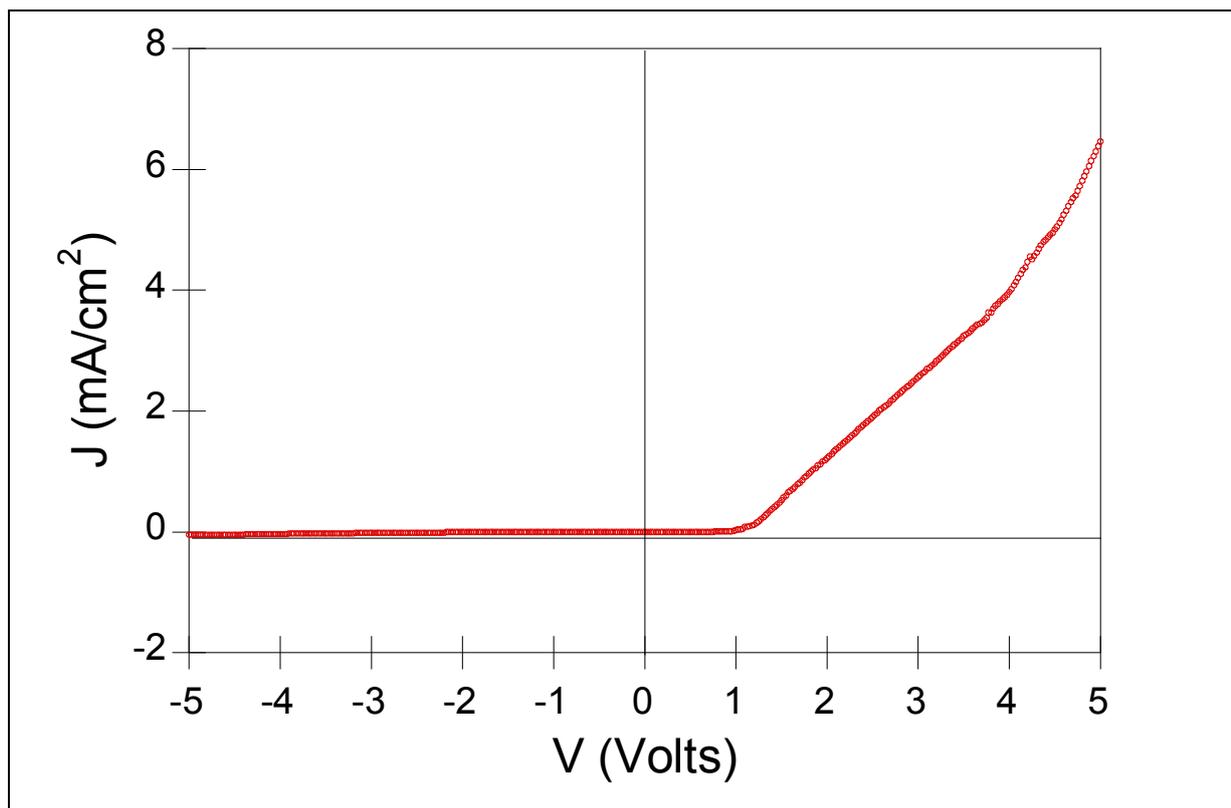


Figure 4.2 : Caractéristique courant-tension d'une diode Mo-CIGS-Al à $T = 300\text{K}$.

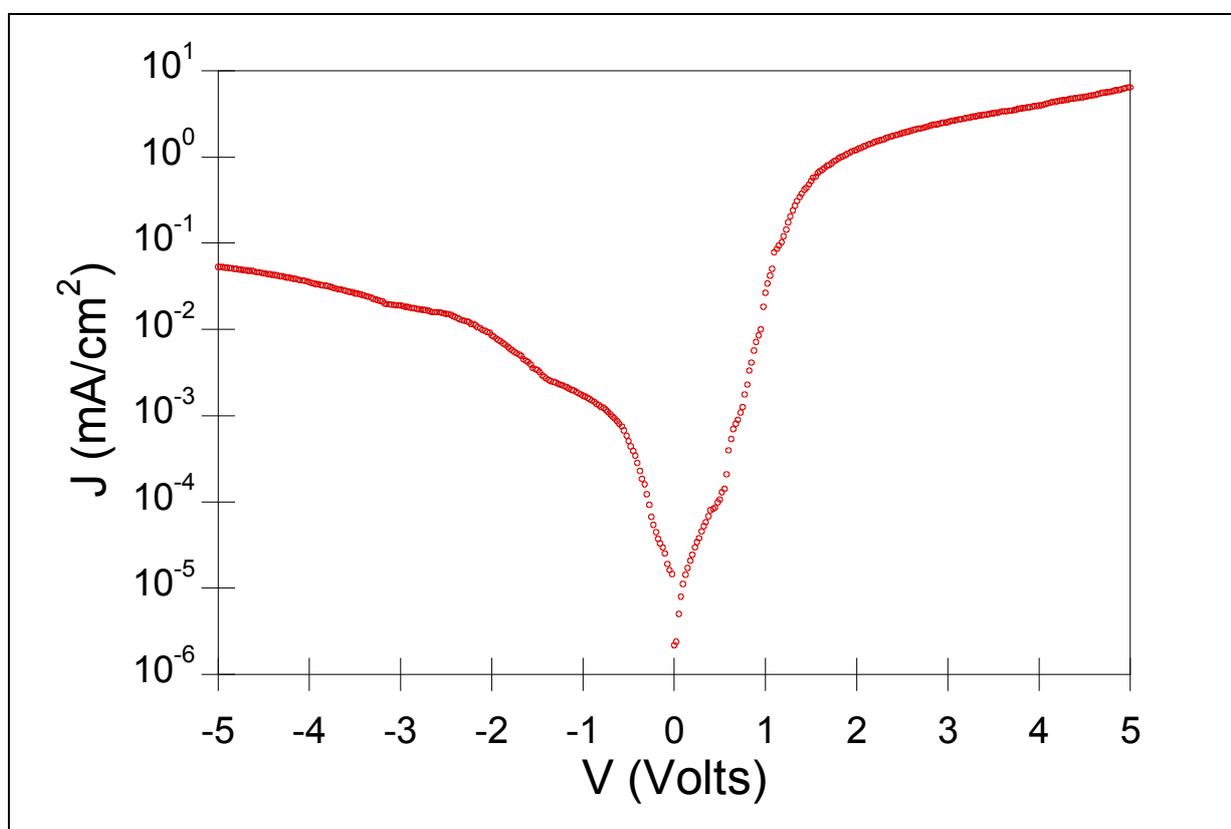


Figure 4.3 : Caractéristique courant-tension d'une diode Mo-CIGS-Al à $T = 300\text{K}$ en coordonnées semi-logarithmiques.

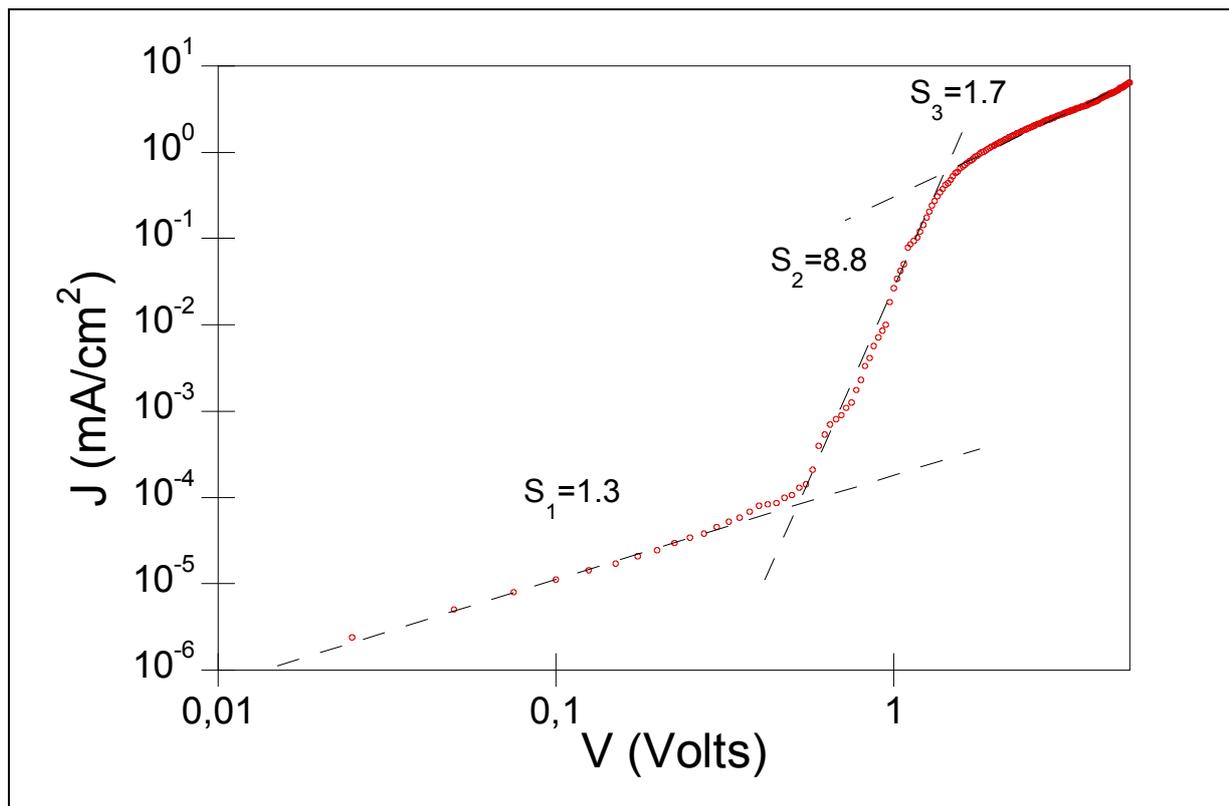


Figure 4.4 : Caractéristique courant-tension d'une diode Mo-CIGS-Al à $T = 300\text{K}$ en coordonnées logarithmiques

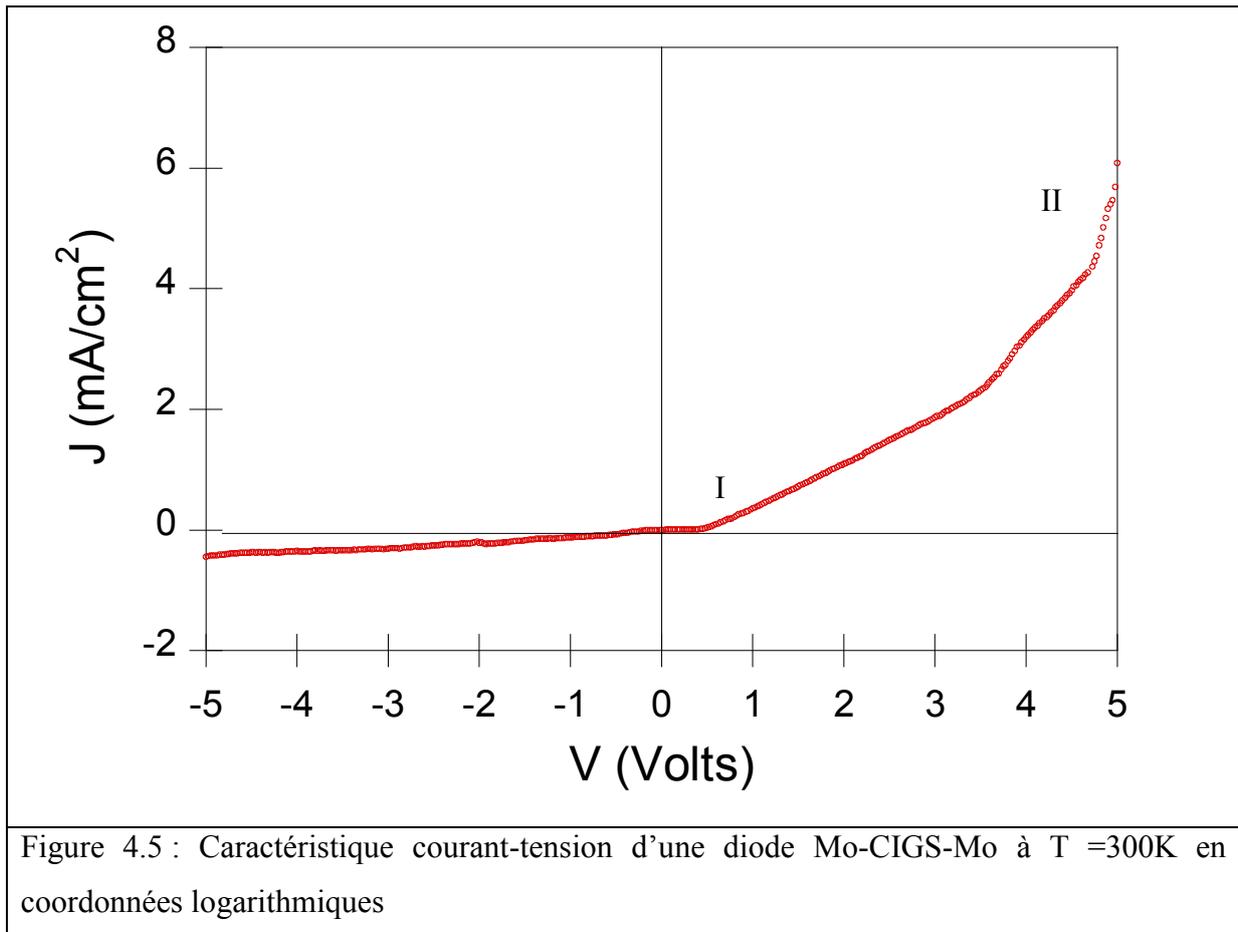
b) Diode Mo/CIGS/Mo

La figure 4.5 montre la caractéristique $J(V)$ d'une diode Mo/CIGS/Mo mesurée à $T = 300\text{K}$. Bien que la structure soit symétrique, la courbe montre un contact redresseur comme le cas précédent. L'explication possible de ce comportement est la condition de formation des contacts : le contact Mo/CIGS du côté de l'électrode inférieure a été obtenu par dépôt du composé sur la couche métallique tandis que celui du côté de l'électrode supérieure a été obtenu par dépôt de Mo sur la couche du composé. On peut supposer que dans le second contact, il devrait y avoir des interactions plus prononcées entre le métal et le composé de telle sorte qu'une barrière de Schottky est susceptible de se former ici. Par contre, le dépôt de CIGS sur la couche Mo formera un contact ohmique comme dans le cas de la diode Al.

Les tracés des caractéristiques en coordonnées semi-logarithmique et logarithmique de cette diode sont présentés dans les figures 4.6 et 4.7. On reconnaît les évolutions que l'on peut attribuer à un mécanisme de conduction limitée par la charge d'espace. Cependant, en examinant l'allure des courbes des figures 4.4 et 4.6, on constate qu'il y a au moins deux

domaines I et II de tension dans lesquelles les variations du courant sont caractéristiques de la présence des pièges. L'allure de la caractéristique dans le domaine II suggère deux niveaux apparemment de pièges dans la diode Mo-CIGS-Mo.

Pour le premier niveau de pièges apparent, on détermine la valeur de $V_{TFL} = 0,8$ V. La valeur du deuxième niveau n'a pas pu être observée, on ne voit sur la courbe que la tension de transition de début (~ 3.5 V). Il est probable que d'autres niveaux de pièges sont présents dans la diode mais la caractérisation par les mesures courant-tension ne permet pas de les détecter.



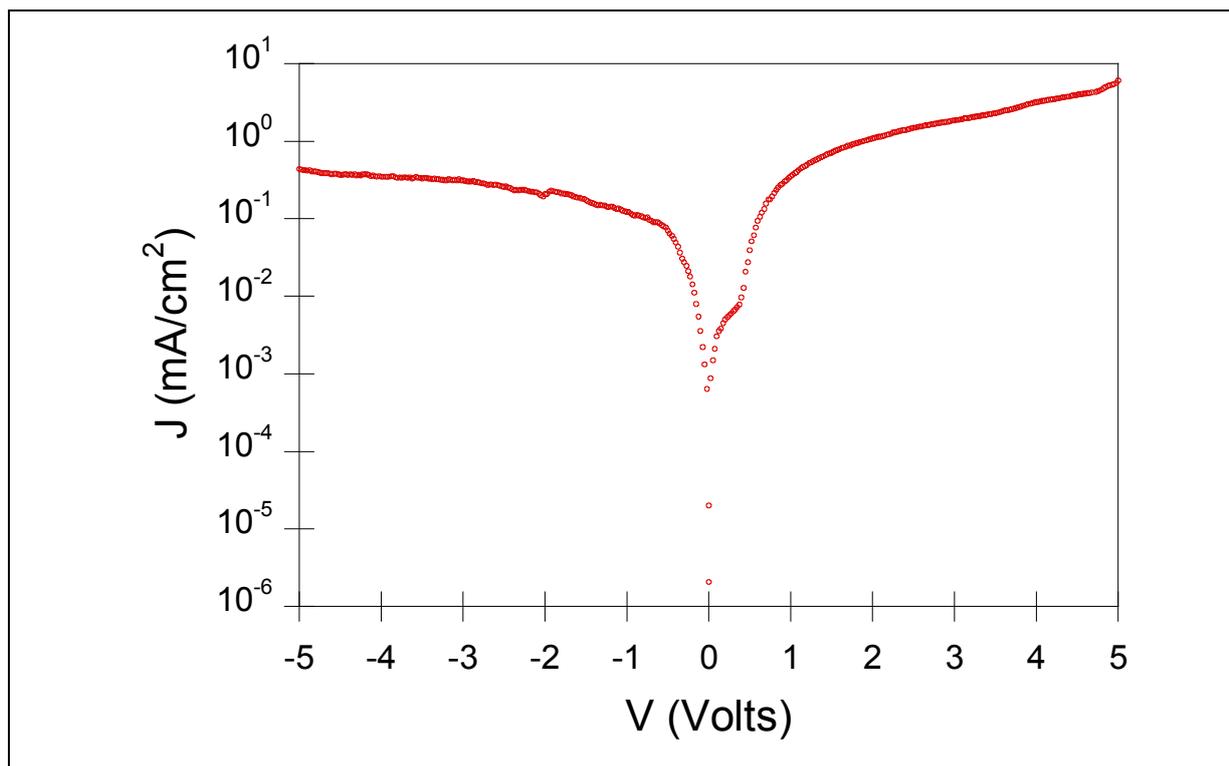


Figure 4.6 : Caractéristique courant-tension d'une diode Mo-CIGS-Mo à $T = 300\text{K}$ en coordonnées semi-logarithmiques.

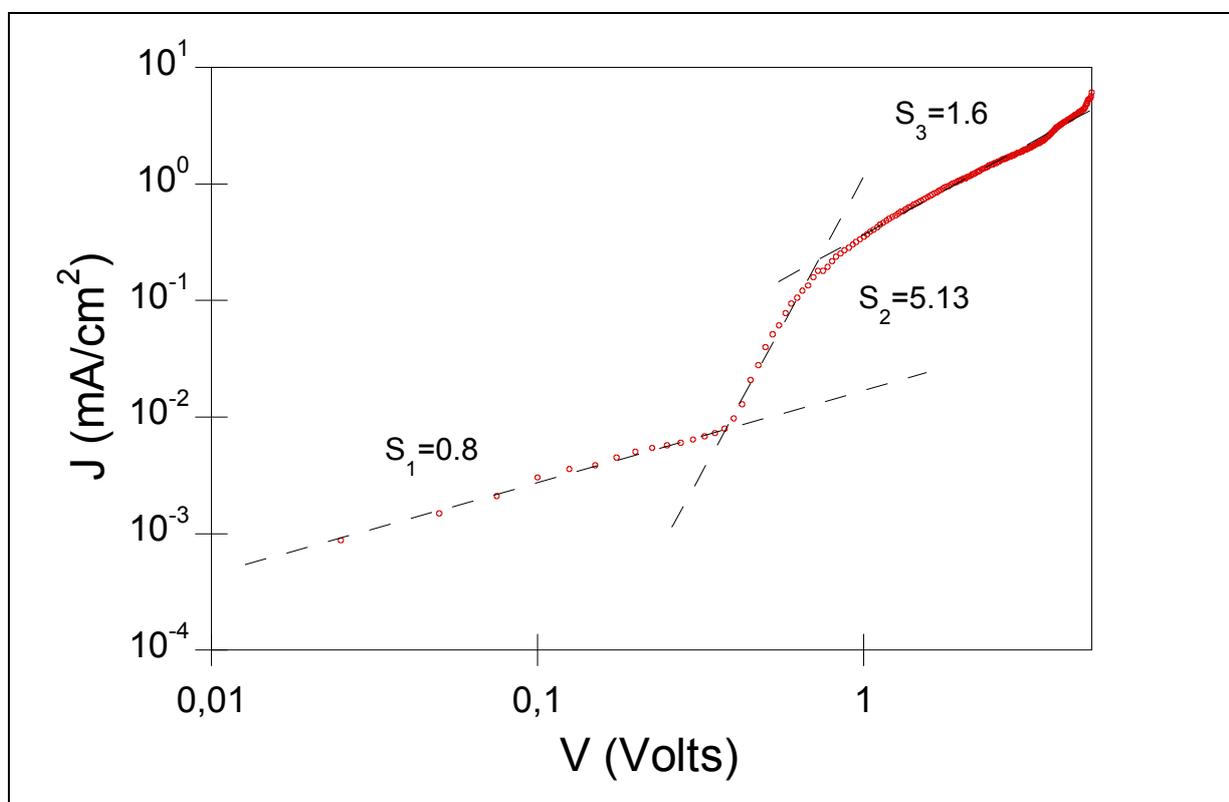


Figure 4.7 : Caractéristique courant-tension d'une diode Mo-CIGS-Mo à $T = 300\text{K}$ en coordonnées logarithmiques.

III. SPECTROSCOPIE DES PIÈGES PROFONDS PAR LA CHARGE (QDLTS)

Dans l'étude des pièges des semiconducteurs, la spectroscopie des pièges profonds (DLTS) [16] est fréquemment utilisée. Elle fournit les paramètres des pièges avec une grande souplesse et précision permettant ainsi de caractériser les défauts dans différentes configurations de dispositifs. Le principe de cette méthode se base sur la relaxation des charges piégées après leur injection dans le semiconducteur par application d'une tension. Le remplissage et le vidage des pièges produisent une variation de charges dans le semiconducteur qui se traduit par une variation de la capacité de la diode dont la mesure fournit les paramètres des pièges après analyse (la méthode est également appelée C-DLTS). Elle est notamment adaptée à l'étude des pièges dans les dispositifs à jonction comme les diodes Schottky ou les diodes PN classiques et ces pièges sont généralement plus profonds que les niveaux donneurs ou accepteurs. Si les dispositifs n'ont pas les caractéristiques requises les signaux mesurés sont faibles ou insuffisamment résolus, et les incertitudes de mesures seront importantes.

Une variante de la technique DLTS a été proposée pour obtenir une meilleure résolution des spectres. Cette technique s'applique aux différentes configurations de dispositif. C'est la spectroscopie des pièges profonds par la charge (Q-DLTS) [17]. En plus de la précision améliorée des paramètres, elle permet une analyse en détail des niveaux et densités des pièges et en conséquence, l'établissement d'une distribution de ces niveaux dans le gap du semiconducteur [18].

1. Principe de la technique Q-DLTS

Pour remplir les pièges du semiconducteur, on applique une impulsion de valeur V et de largeur t_c à l'échantillon. Pendant t_c , appelé temps de charge, les pièges localisés au voisinage des interfaces Métal-Semiconducteur ou/et dans le volume de l'échantillon se remplissent en capturant les porteurs injectés. Ensuite l'impulsion V est mise à zéro à la fin de l'impulsion, les charges ayant une énergie suffisante sont relaxées et circuleront dans le circuit extérieur. Une quantité de charges relaxée $\Delta Q = Q(t_2) - Q(t_1)$ est mesurée entre deux instants t_1 et t_2 par intégration de la charge transitoire $Q(t)$.

On définit la fenêtre de temps τ en fonction des instants t_1 et t_2 par la relation suivante :

$$\tau = \frac{t_1 - t_2}{\ln(t_1/t_2)} \quad (4.5)$$

Le spectre QDLTS représente la variation de la charge relaxée ΔQ en fonction de la fenêtre de temps τ

En général, on suppose que les charges sont thermiquement relaxées par des pièges discrets. La quantité de charges transitoires dépendent du taux d'émission $e_{n(p)}$ des électrons (ou trous) selon :

$$Q(t) = Q_0 [1 - \exp(-e_{n(p)} t)] \quad (4.6)$$

$$\text{Par conséquent : } \Delta Q = Q(t_2) - Q(t_1) = Q_0 [\exp(e_{n(p)} t_2) - \exp(e_{n(p)} t_1)] \quad (4.7)$$

où Q_0 est la charge totale des charges piégées pendant la phase de remplissage par l'impulsion V pendant le temps de charge t_C .

En maintenant constant le rapport ($\alpha = t_2/t_1$) constant (en pratique, on règle la valeur de α égale à 2), la charge relaxée sera maximum lorsque le taux d'émission des électrons (ou trous) est égal à l'inverse du temps de relaxation τ_{rel} du porteur de charge. Le spectre QDLTS montre alors un maximum de ΔQ : $\Delta Q = \Delta Q_M$ pour une valeur $\tau_M = \tau_{rel}$

$$e_{n(p)} = \tau_{rel}^{-1} = \sigma \Gamma_{n(p)} T^2 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) \quad (4.8)$$

où σ est la section efficace de capture, E_T est l'énergie d'activation, T est la température absolue et $\Gamma_{n(p)}$ est une constante dont l'expression est :

$$\Gamma_{n(p)} = 2\pi^3 \left(\frac{2\pi}{h^2} \right)^{3/2} m_{n(p)}^* \quad (4.9)$$

avec $m_{n(p)}^*$ la masse effective de l'électron (ou trou). On ne considérera que la valeur de la masse de l'électron au repos pour les applications numériques dans la suite.

En faisant varier la température de l'échantillon, on enregistre les maxima $\chi_{\tau_{rel}}$ des spectres Q-DLTS et en supposant un processus thermiquement activé pour la relaxation des charges piégées, on utilise le tracé d'Arrhenius pour obtenir les paramètres E_T et σ . D'après l'expression (3), l'énergie d'activation est déterminée par la pente de la droite $(-\tau_M \cdot T^2) = f(1/T)$ et la section efficace de capture σ par l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

Par ailleurs, la densité des pièges peut être calculée à partir des valeurs maximales ΔQ_M par l'expression [19] :

$$\Delta Q_M = Q_0 (\alpha^{1-\alpha} - \alpha^{-\alpha}) \quad (4.10)$$

En pratique, comme $\alpha = 2$, on aura $\Delta Q_M = Q_0/4$ et la densité des charges piégées sera :

$$N_T = \frac{4\Delta Q_M}{qSd} \quad (4.11)$$

S est la surface active de l'échantillon et d est son épaisseur.

En combinant les expressions (1) et (2), on obtient l'expression suivante :

$$\Delta Q_M = Q_0 \left(\exp\left(-\ln(2) \frac{\tau}{\tau_f}\right) - \exp\left(-2\ln(2) \frac{\tau}{\tau_f}\right) \right) \quad (4.12)$$

Cette expression sera utilisée pour construire les spectres QDLTS en fonction du temps de relaxation τ .

2. Mesure des spectres Q-DLTS

a) Appareillage et principe.

Les expériences sont réalisées par montage de l'échantillon dans un cryostat permettant une gamme de température allant de 80K à 500K. Une pompe à sorption assure un vide de l'ordre 10^{-4} mbar dans le cryostat et évite des signaux mécaniques parasites qui peuvent perturber le système pendant les mesures.

L'appareil QDLTS est un Asmec 06 comportant un module électronique de mesure de charge et un module de régulation de température.

Le principe du circuit de mesure est donné dans la figure 4.8.

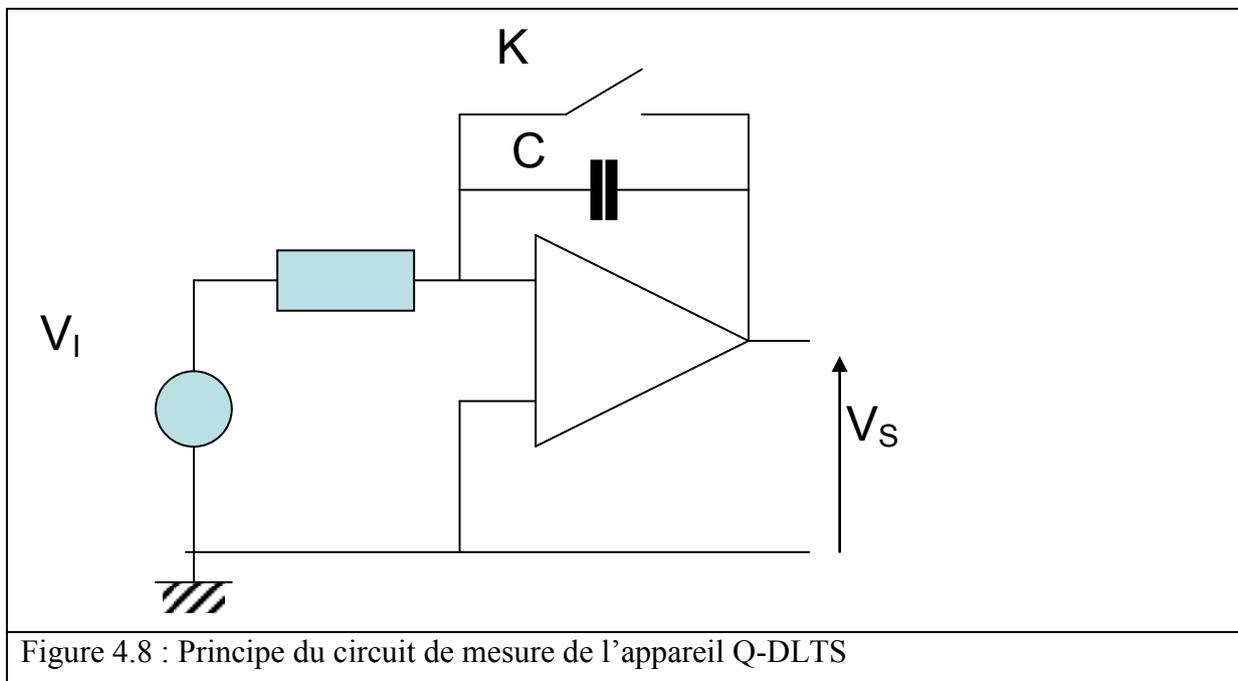


Figure 4.8 : Principe du circuit de mesure de l'appareil Q-DLTS

Une tension d'amplitude V est appliquée à l'échantillon maintenu à une température T donnée pour remplir les pièges pendant le temps de charge t_C . L'interrupteur K est fermé

pendant le période de décharge permettant d'évacuer les charges non piégées. Ensuite, il est réouvert lorsque la tension appliquée s'annule. Les charges relaxées pendant l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$ seront mesurées par un intégrateur composé de la capacité C et l'amplificateur opérationnel.

Les paramètres ajustables pendant les mesures sont :

- La tension appliquée V de -12 V à $+12\text{ V}$
- Le temps de charge t_C de $200\ \mu\text{s}$ à $10\ \text{s}$
- La température de 80 à 500 K

L'intensité de courant maximal dans l'échantillon est limitée à $3\ \text{mA}$. Il a donc fallu enregistrer les caractéristiques tension-courant avant les mesures de Q-DLTS

b) Protocole de mesure et exploitation des résultats

Le but des mesures a été d'extraire les paramètres de pièges du CIGS de la structure étudiée. Comme présenté dans le paragraphe précédent, les mesures ont été réalisées en faisant varier plusieurs paramètres tension, température, temps de charge. Le protocole appliqué a été le suivant. On fixe la tension de mesure V . Pour cette tension, on estime un intervalle de températures de mesure raisonnable nous permettant de déterminer les paramètres de pièges. On fixe la température basse et on contrôle la température de l'échantillon. On fait varier les temps de charge de la valeur la plus faible jusqu'à la valeur la plus forte et enregistre le spectre. On répète la procédure pour chaque tension et chaque température jusqu'à l'obtention de l'ensemble des spectres ;

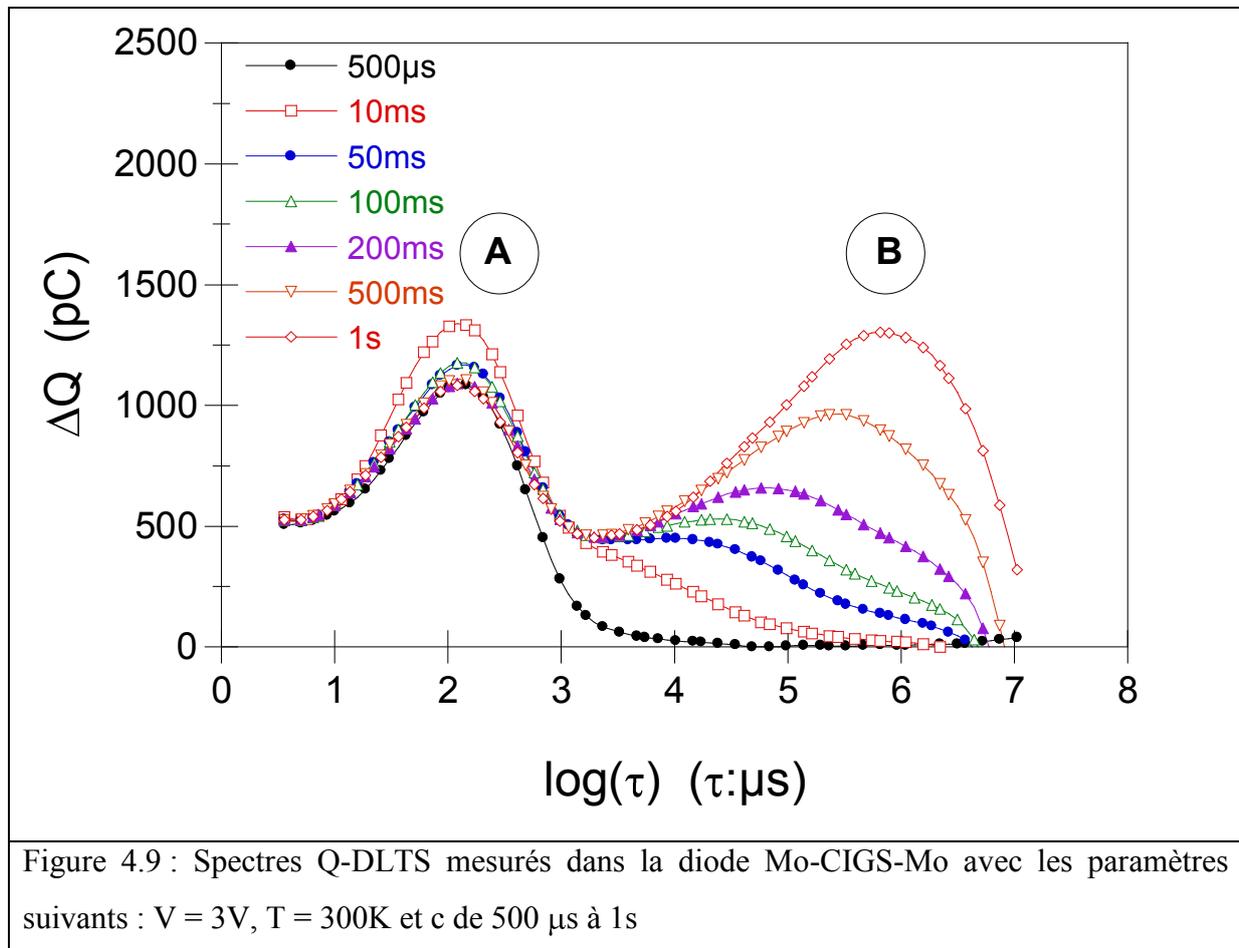
Par cette méthode, on peut déterminer les positions des maxima des spectres (donc le temps de relaxation des porteurs) et déduire leur évolution avec la température. Chaque maximum correspond à un niveau de pièges défini et le tracé d'Arrhenius donnera les paramètres correspondants (E_T , σ , N_T).

Ayant ces paramètres, on utilise l'expression (7) pour tracer le spectre composant QDLTS correspondant à chaque niveau de pièges détecté par la variation du temps de charge. Le spectre final peut être construit en ajustant l'intensité de chaque spectre composant jusqu'à l'obtention de l'accord entre le spectre expérimental et celui synthétique.

c) Caractéristiques Q-DLTS des diodes Mo-CIGS-Al

La figure 4.9 montre les spectres Q-DLTS mesurés à $T = 300\text{ K}$ sur une diode Mo-CIGS-Al avec une tension de charge $V = 3\text{ V}$ et différents temps de charge t_C variant de $500\ \text{ms}$ à $1\ \text{s}$.

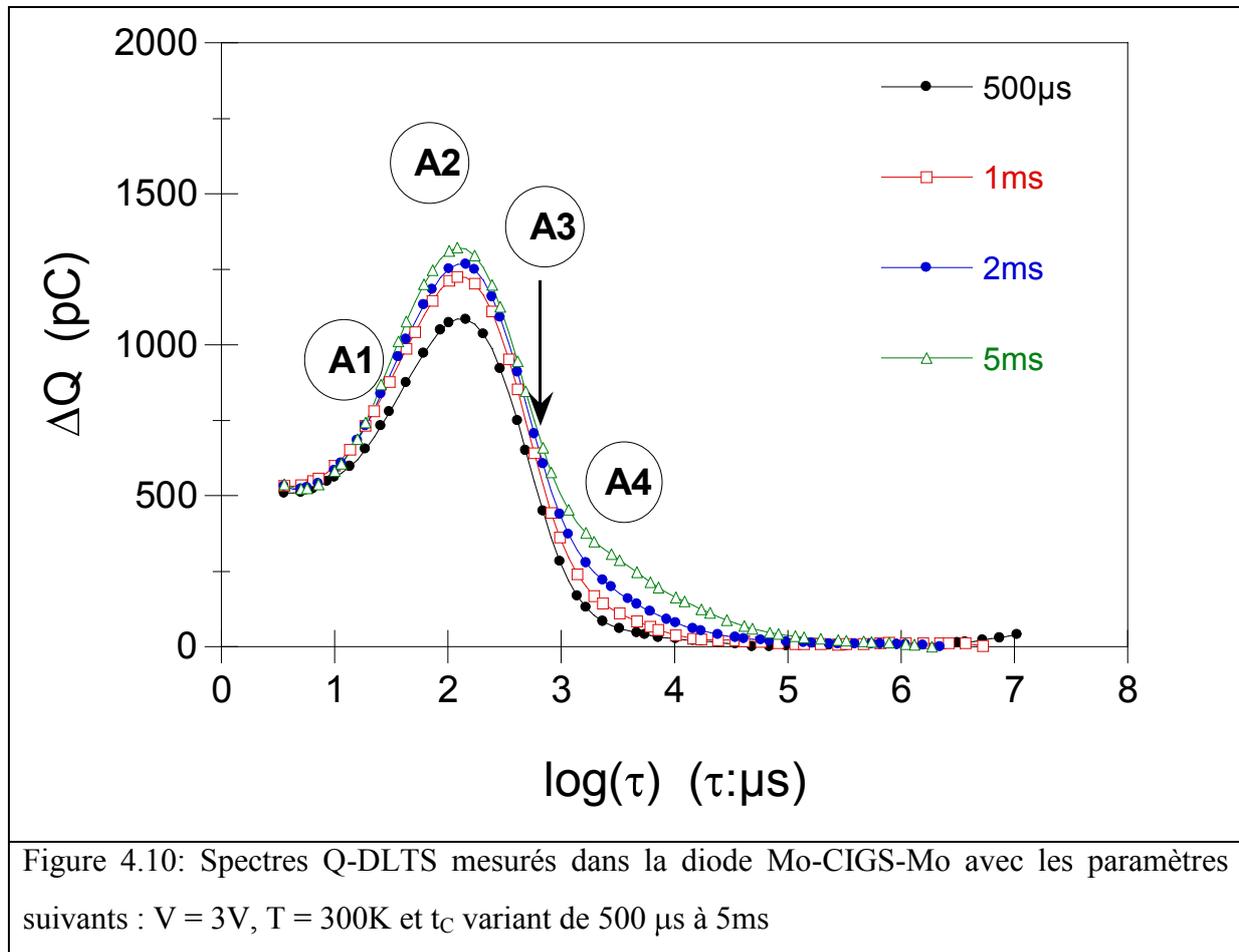
Les spectres présentent deux pics notés provisoirement A et B dont l'intensité augmente lorsque le temps de charge augmente. Le temps de relaxation des pics est $\tau_A = 10^{-4}$ s et $\tau_B = 1$ s respectivement. On remarque que pour de faibles valeurs de t_C (< 5 ms), seul le pic A est présent. Le pic B croît en intensité avec des temps de charges supérieurs à 50 ms. Ceci peut correspondre au remplissage des pièges plus profonds.



Pour explorer les pièges du type A, on montre dans la figure 4.10 les spectres enregistrés aux faibles temps de charge. En analysant la forme des courbes on peut identifier les épaulements dans le pic A qui ont permis d'établir que 4 niveaux de pièges notés A1, A2, A3 et A4 à faibles temps de relaxation sont inclus dans cette partie des spectres Q-DLTS. Par la même méthode, on identifie les quatre composants notés B1, B2, B3 et B4 du pic B avec des temps de relaxation plus élevés.

Lorsque l'on examine l'évolution de l'intensité du pic A, on constate que l'intensité du pic est maximum quand t_C est égal à 10 ms puis elle diminue pour se stabiliser quand le temps de charge est supérieur à 100 ms. En même temps, cette valeur de t_C correspond au début de

remplissage des pics B. Pour les deux pics l'emploi d'un temps de charge de 1s les saturerait et indique que tous les pièges sont remplis.



L'effet de remplissage des pièges du pic A peut être examiné dans la figure 4.11 où nous avons tracé la courbe représentant la densité de pièges N_T en fonction du temps de charge. A température $T = 300K$, on observe un maximum de la densité puis diminue et tend vers un palier. Cette variation n'est pas observée pour les spectres enregistrés aux très basses températures comme montre la courbe correspondante à $T = 120K$, où nous n'avons pas un maximum de N_T mais les pièges semblent saturer par un remplissage progressif quand le temps de charge devient suffisamment long. Notons qu'aux basses températures, l'intensité du pic B est très faible indiquant que la relaxation des pièges profonds n'a pas eu lieu.

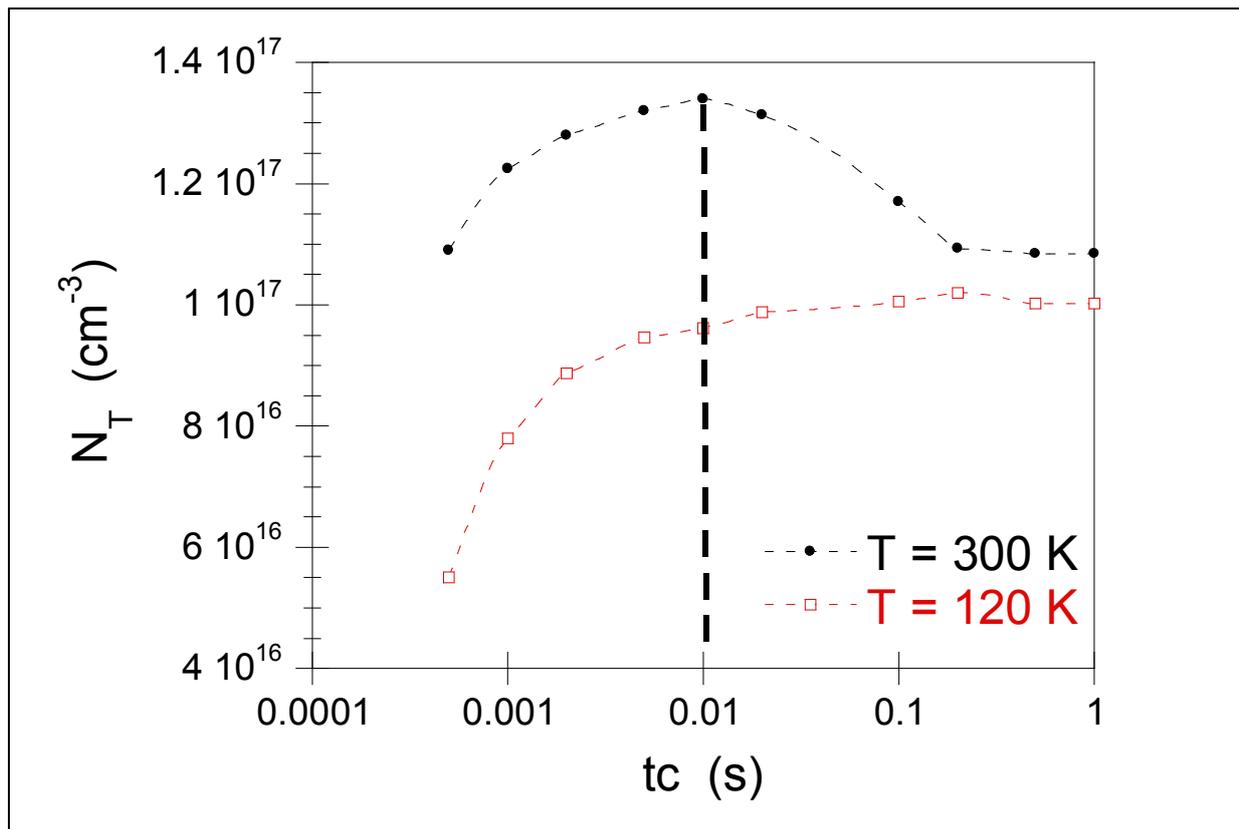


Figure 4.11 : Variation de la densité de pièges déterminés à partir des spectres Q-DLTS mesurés dans la diode Mo-CIGS-Mo avec $V = 3\text{V}$ en fonction du temps de charge t_c

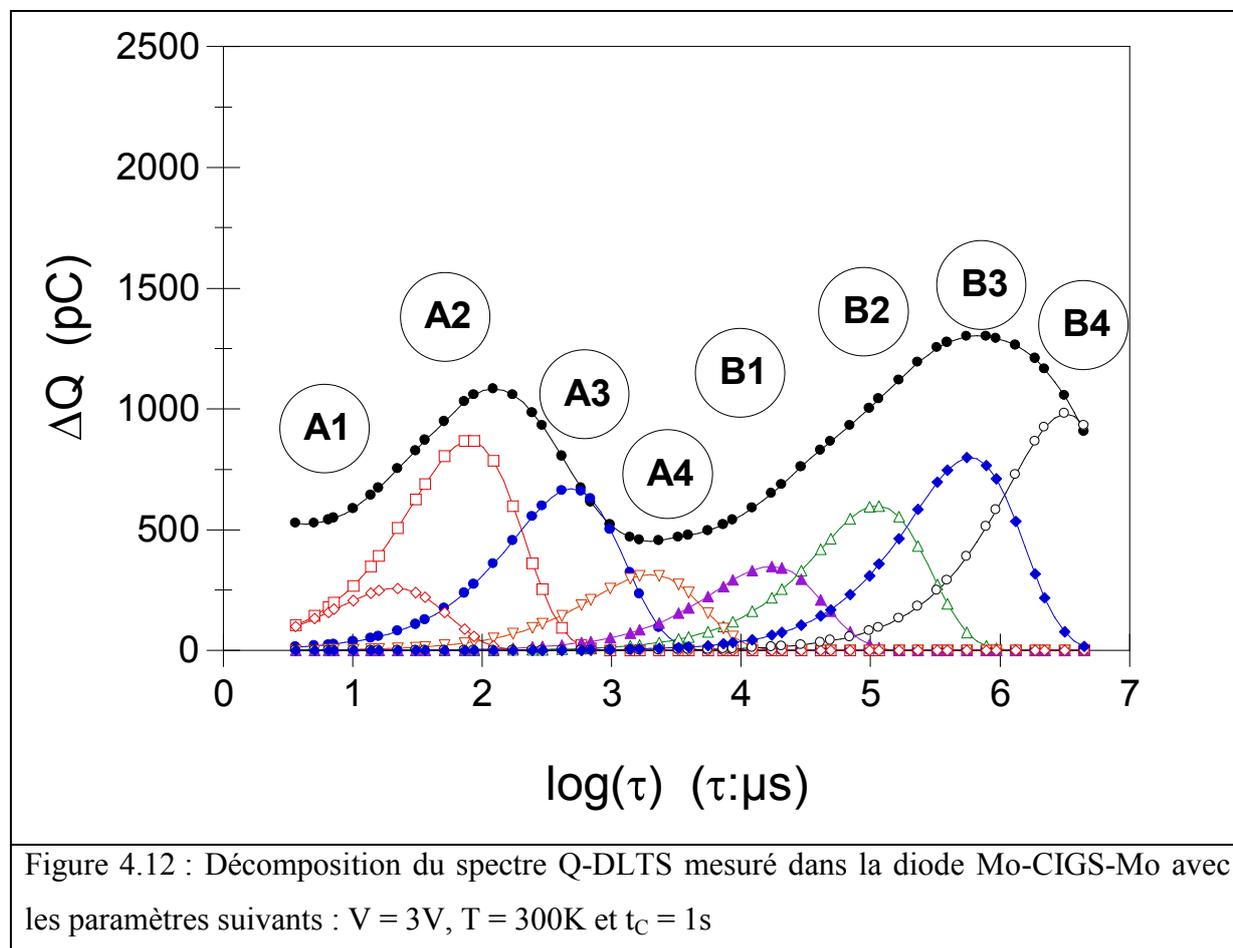
On peut interpréter cette évolution des pics de la manière suivante. Aux faibles temps de charge ($<1 \text{ ms}$), les niveaux de pièges peu profonds se remplissent jusqu'à saturation puis lorsqu'ils sont entièrement remplis, les niveaux de pièges plus profonds commencent à leur tour se remplir au fur et à mesure que le temps de charge augmente. En d'autres termes, une partie des charges capturées par les pièges peu profonds seront re-capturées par les pièges profonds et le remplissage de ces derniers serait conditionné par le remplissage des pièges peu profonds..

d) Analyse des spectres Q-DLTS

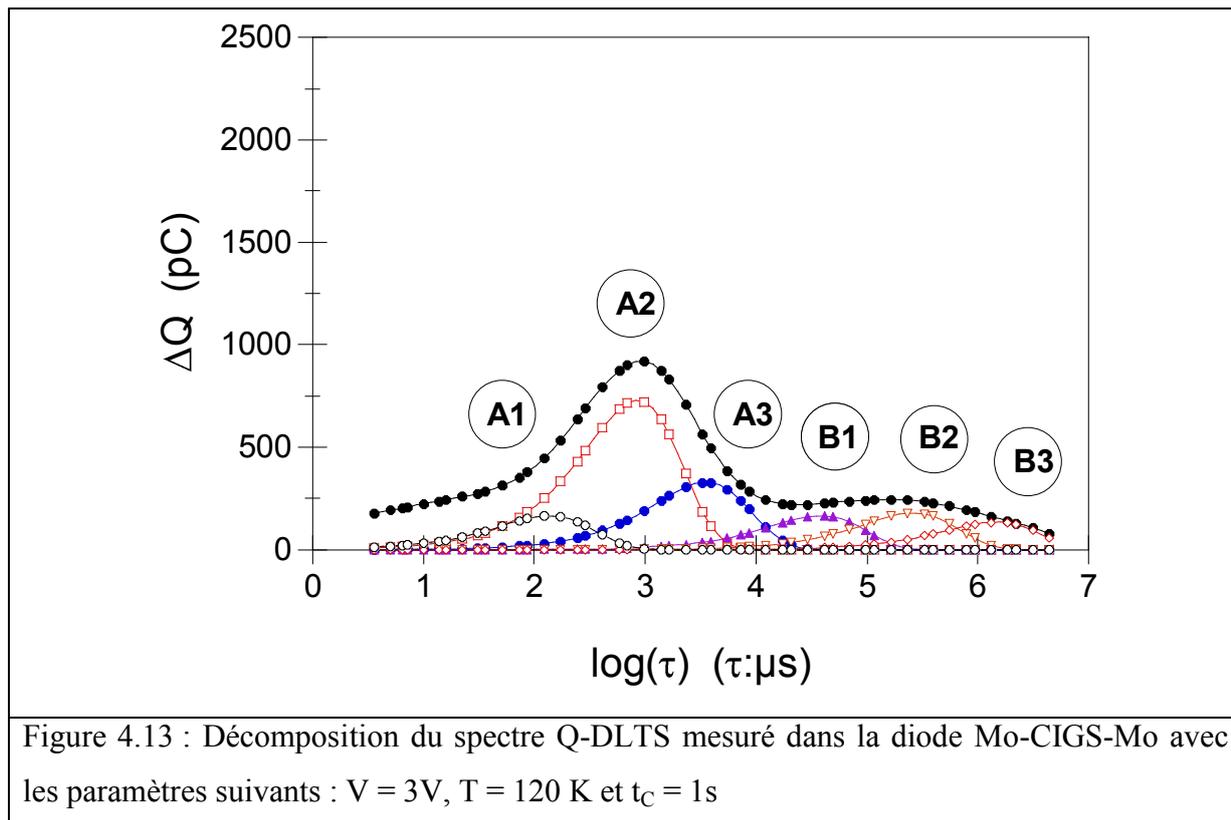
La résolution du spectre Q-DLTS en composantes est ensuite effectuée pour déterminer les paramètres de pièges dans l'échantillon. Pour ce faire, nous utilisons l'expression (7). Chaque composante correspond à un pic Q-DLTS dont le temps de relaxation τ_M a été identifié par l'analyse des spectres enregistrés avec différents temps de charge t_c .

La figure 4.12 montre la décomposition du spectre Q-DLTS de la diode soumise à une tension de charge $V = 3\text{V}$, un temps de charge $t_c = 1\text{s}$ et à la température $T = 300\text{K}$. Comme nous avons remarqué précédemment, il y a 8 composantes correspondantes à 8 niveaux de

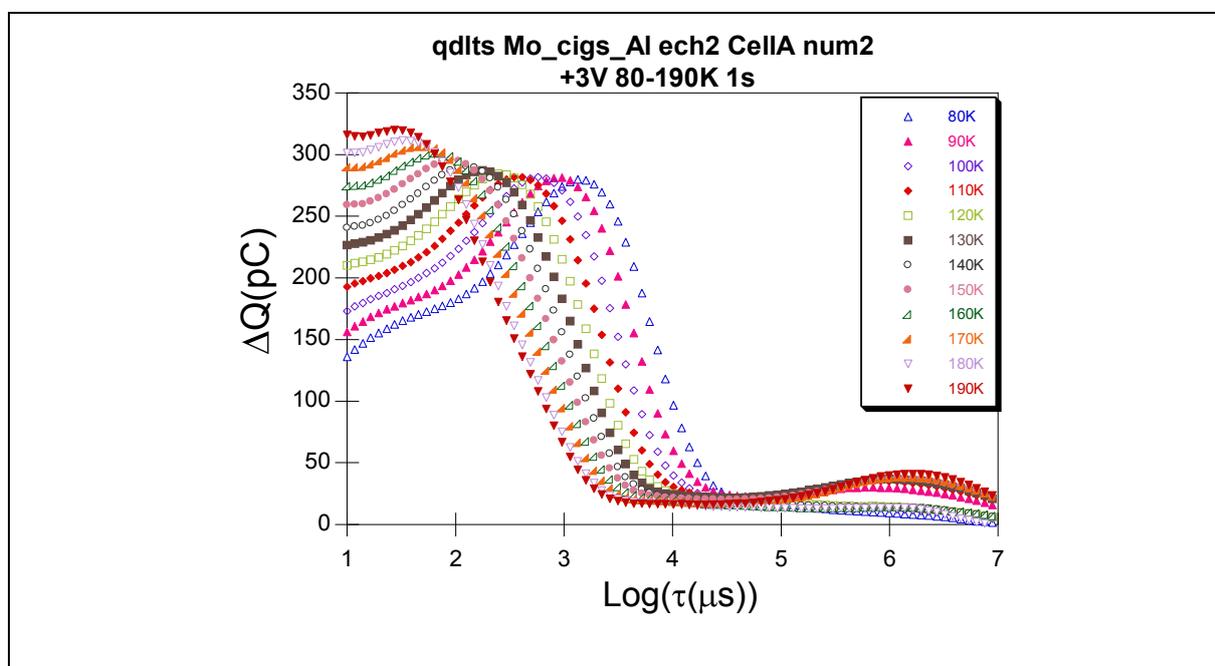
pièges. Ces composantes se divisent en deux groupes notés A et B. Les composantes du groupe A ont des temps de relaxation inférieurs à 1 ms et correspondent aux pièges peu profonds alors que celles du groupe B correspondent aux pièges profonds.

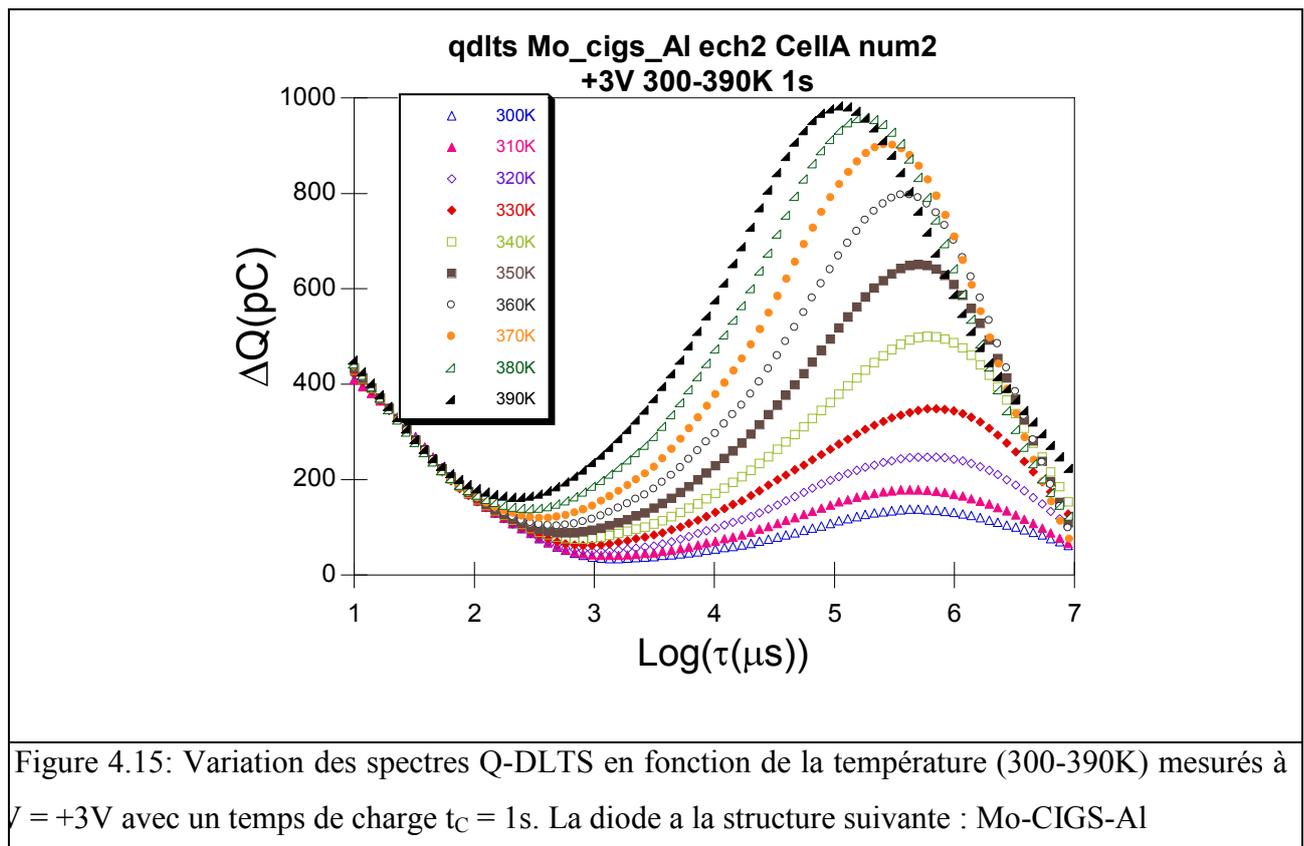


La figure 4.13 montre le spectre Q-DLTS de la diode à la température $T = 120K$ avec les mêmes tension et temps de charge que dans la courbe de la figure 4.12. On constate que les composantes A_4 et B_4 ont des intensités très faibles ou nulles.



L'évolution des spectres Q-DLTS en fonction de la température est montrée dans les figures 4.14 et 4.15, les paramètres V et t_c sont maintenus identiques à ceux précédents.





Pour le pic A (figure 4.14), le décalage du pic est important aux basses températures (120K) et est accompagné d'une augmentation de la quantité de charges relaxée. Ce décalage diminue progressivement quand la température augmente et on observe une diminution du pic du spectre. Ce comportement traduit un vidage complet de certains niveaux de pièges.

Pour le pic B (figure 4.15), on constate que le spectre est décalé vers les faibles temps de relaxation quand la température augmente mais son intensité continue à augmenter. En fait, l'analyse détaillée des spectres révèle que l'intensité de certains épaulements est saturée avec la température mais d'autres ne le sont pas. Donc les niveaux de pièges ne sont pas remplis de façon uniforme et laisse supposé que la nature de ces pièges est différente.

Afin de déterminer les paramètres de pièges, chaque spectre sera décomposé en utilisant la technique exposée précédemment. Ensuite on trace la courbe d'Arrhenius pour chaque composante et déterminer l'énergie d'activation ainsi que la section efficace de capture. Les encarts des figures montrent ces tracés pour chaque composante (A_1, A_2, A_3, A_4 dans la figure 4.14 et B_1, B_2, B_3, B_4 dans la figure 4.15). La densité des pièges pour chaque niveau est également déterminée pour les conditions de mesure effectuée.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 4.1

Type	E_T (meV)	σ (cm ²)	N_T (cm ⁻³)
A1	13	1 x 10 ⁻²²	8.0 x 10 ¹⁶
A2	25	8 x 10 ⁻²²	1.1 x 10 ¹⁷
A3	33	1 x 10 ⁻²²	8.0 x 10 ¹⁶
A4	100	3 x 10 ⁻²²	3.7 x 10 ¹⁶
B1	153	1 x 10 ⁻²¹	4.3 x 10 ¹⁶
B2	210	2 x 10 ⁻²¹	7.3 x 10 ¹⁶
B3	370	2 x 10 ⁻²¹	1.0 x 10 ¹⁷
B4	420	3 x 10 ⁻²¹	1.2 x 10 ¹⁷

Tableau 4.1: Paramètres de pièges déterminés dans la structure Mo/CIGS:Mo soumise à une tension de charge $V = 3V$.

Les résultats indiquent que les deux types de pièges A et B sont distribués et centrés sur les deux composantes principales A2 (25 meV) et B3 (370 meV) avec une densité de piège avoisinante 10^{17} cm^{-3} . Au moins un niveau détecté dans nos diodes ne correspond pas aux défauts rapportés dans la littérature. D'une part, les défauts considérés comme peu profonds sont situés au moins à 100 meV des bords de bande qui dans notre cas, sont à la limite du groupe des défauts de type A. Les défauts de ce groupe sont situés plutôt dans la queue de bande de transport donc affecte directement la mobilité des charges. D'autre part, les pièges ne semblent pas indépendants mais bien la relaxation des charges des pièges de type A conditionne le remplissage des pièges profonds du groupe B. Ces niveaux ont des valeurs proches des pièges du type N_2 . Cependant, il n'est pas possible à ce stade d'identifier de façon formelle la nature précise de ces défauts. En effet, les mesures de pièges effectuées sur des cellules entières comportant plusieurs couches déterminent des pièges de multiples provenances et de localisations. Comme nous l'avons remarqué au début du chapitre, il faudra effectuer des mesures sur une structure simple et probablement tester des électrodes pour savoir la nature des pièges du matériau et des interfaces afin de s'assurer de la contribution de

chaque composante des diodes. Ce que nous avons réalisé avec la série des mesures de pièges dans les diodes ayant une structure dissymétrique Mo-CIGS-Al.

e) Caractéristiques Q-DLTS des diodes Mo-CIGS-Al

La figure 4.16 montre les spectres Q-DLTS des diodes Mo-CIGS-Al (diode Al) et Mo-CIGS-Mo (diode Mo) enregistrés avec les conditions expérimentales suivantes : $T = 300\text{K}$, $V = 3\text{V}$ et $t_c = 1\text{s}$. Ils sont différents sur plusieurs points. D'abord, l'intensité du spectre de la diode Al est plus faible que celle de la diode Mo. Dans la partie des temps de relaxation τ longs, cette intensité est pratiquement négligeable. Dans la partie des τ courts, le pic principal est décalé vers des valeurs faibles de τ et n'est plus visible. Ce décalage traduit une variation de densité des composantes de pièges dans la diode Al par rapport à la diode Mo. Pour pouvoir le détecter, nous avons enregistré les spectres dans les mêmes conditions mais à basse température ($T = 120\text{K}$, figure 4.17).

En utilisant la même technique d'analyse que précédemment, nous avons identifié les pics des spectres et déterminé les temps de relaxation correspondants. Les figures 4.18 et 4.19 montrent le résultat de décomposition des spectres en composantes avec les mêmes désignations que celles déjà obtenues dans la section précédente. On observe que les niveaux de pièges dans ce cas sont différents de ceux obtenus de la diode Mo avec une électrode supérieure en Mo. En comparaison et après décomposition du spectre en composantes, nous constatons que le pic correspondant aux pièges du type A4 est absent. Les autres composantes (A1, A2, A3 et B1, B2, B3 et B4) restent identiques en temps de relaxation. D'autre part, dans les mêmes conditions de mesure, l'intensité des pics est plus faible indiquant une concentration de pièges moins importante dans ces diodes. On constate également que le spectre augmente en intensité pour des temps de relaxation très faibles et aucun pic n'a pas pu être observé par la détection limitée de l'appareil. Ce comportement traduit l'existence des pièges très peu profonds ou dans les bandes de transport qui nécessitent de très basses températures pour pouvoir les mesurer.

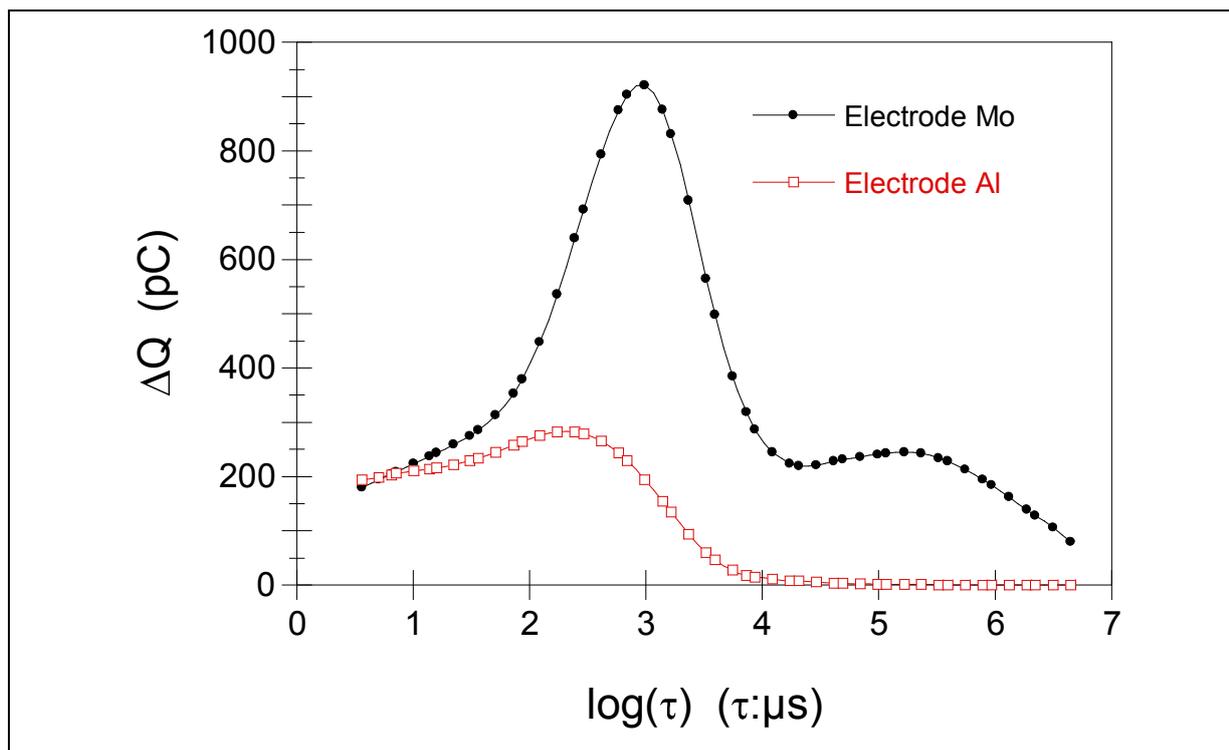


Figure 4.16 : Spectres Q-DLTS mesurés dans les diodes Mo-CIGS-Mo et Mo-CIGS-Al avec les paramètres suivants : $V = 3\text{V}$, $T = 120\text{ K}$ et $t_C = 1\text{ s}$

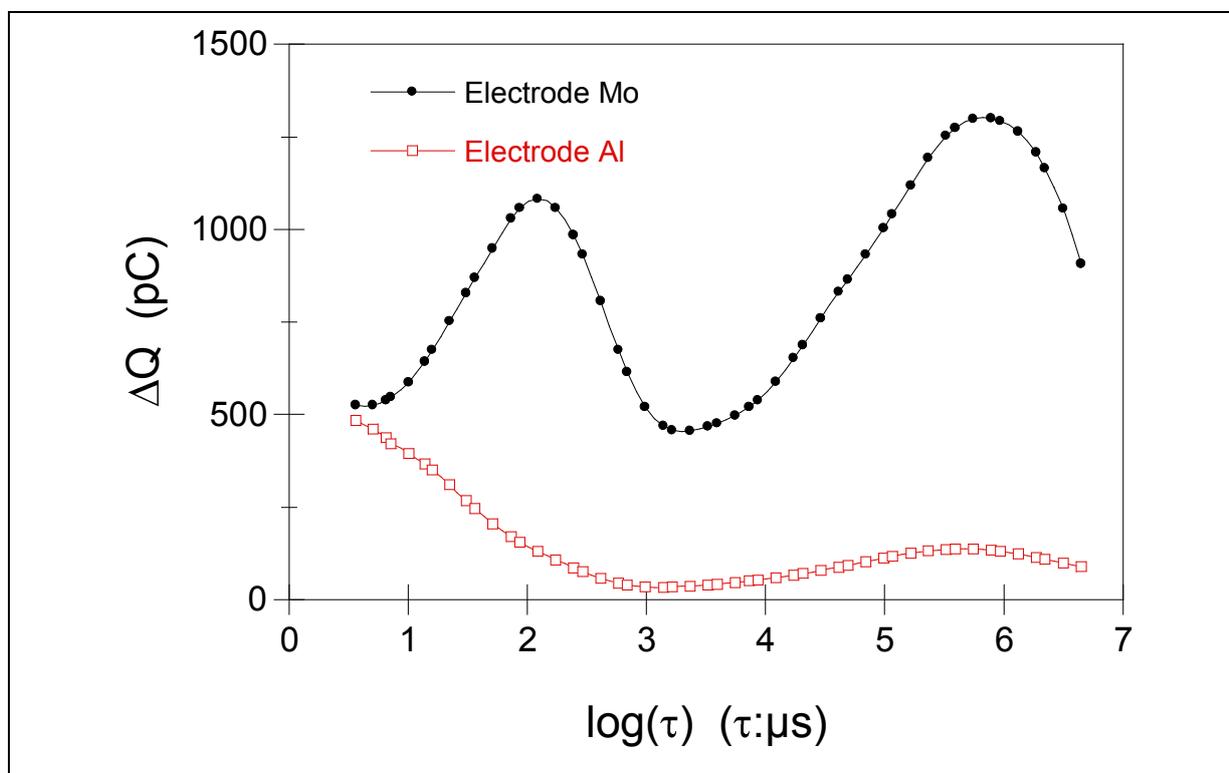


Figure 4.17 : Spectres Q-DLTS mesurés dans les diodes Mo-CIGS-Mo et Mo-CIGS-Al avec les paramètres suivants : $V = 3\text{V}$, $T = 300\text{ K}$ et $t_C = 1\text{ s}$

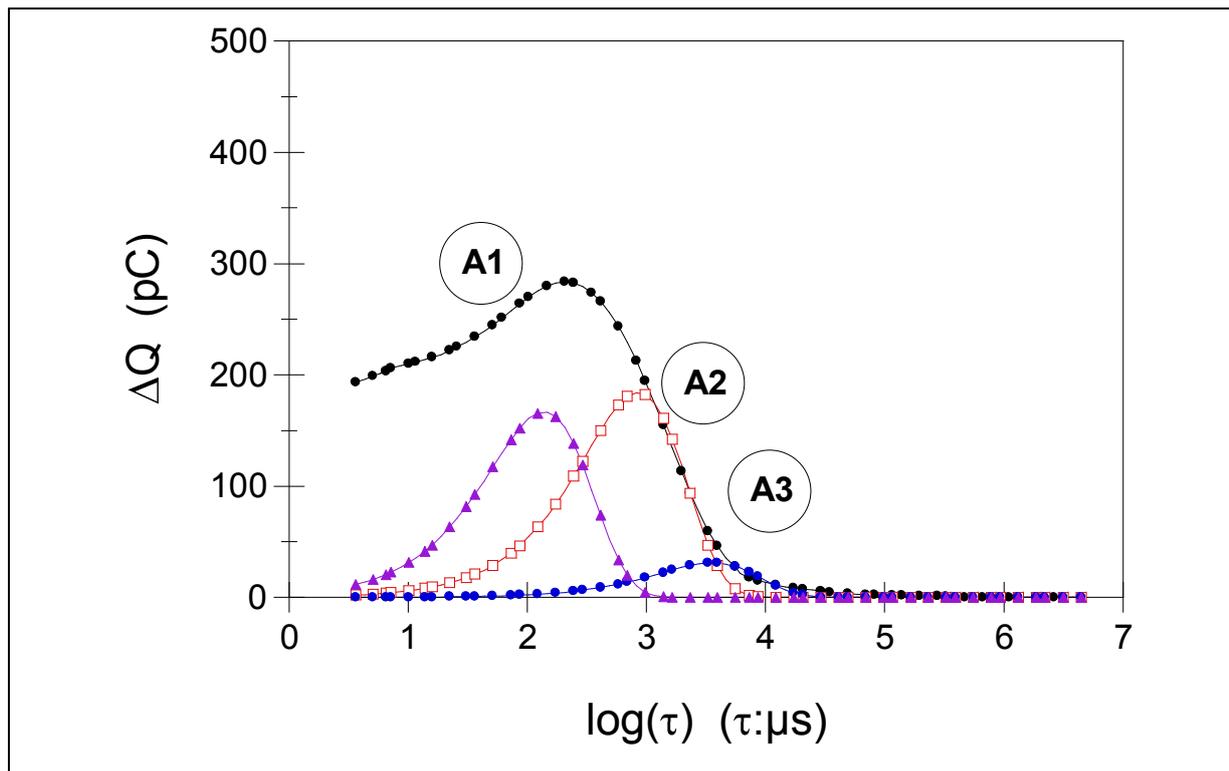


Figure 4.18 : Décomposition du spectre Q-DLTS mesuré dans la diode Mo-CIGS-Al avec les paramètres suivants : $V = 3V$, $T = 120K$ et $t_c = 1s$

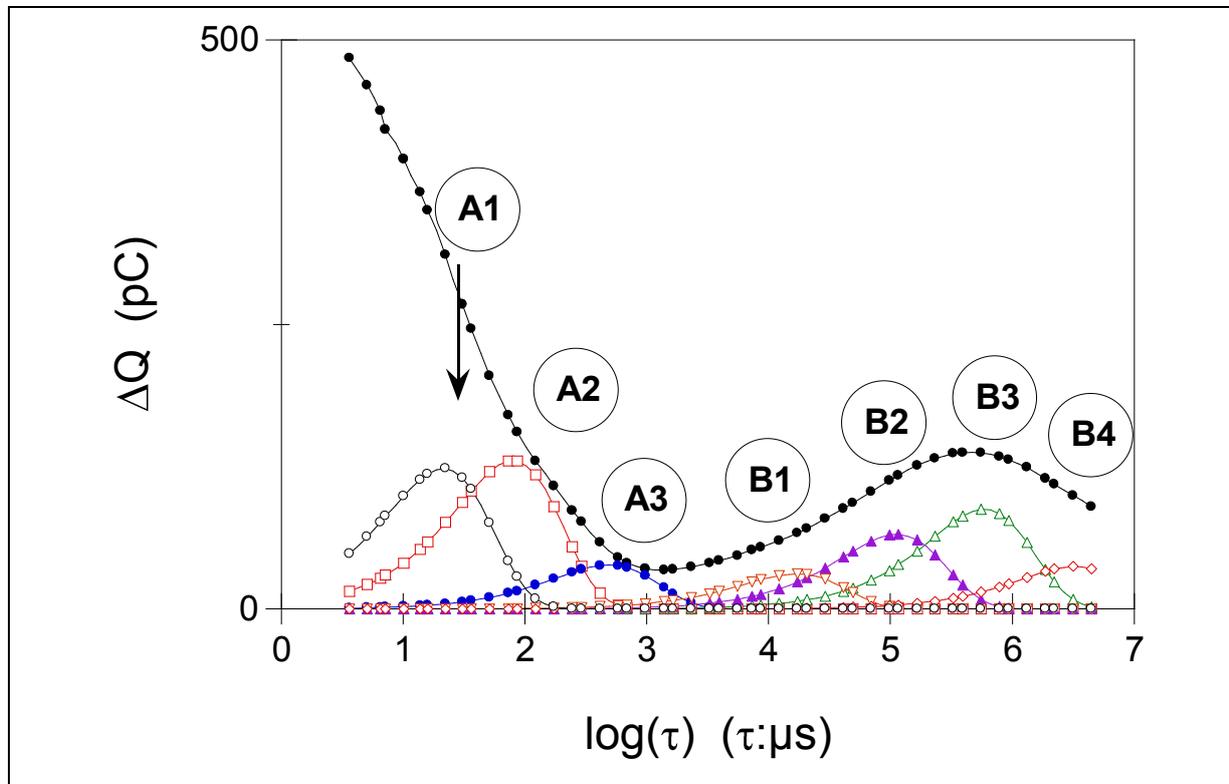


Figure 4.19 : Décomposition du spectre Q-DLTS mesuré dans la diode Mo-CIGS-Al avec les paramètres suivants : $V = 3V$, $T = 300K$ et $t_c = 1s$

Les paramètres de pièges déterminés pour la diode Al sont résumés dans le tableau 4.2 . En comparant ces paramètres à ceux de la diode Mo (tableau 4.1), on constate que :

1. Les niveaux d'énergie des pièges sont les mêmes dans les deux diodes. Il s'agit donc les mêmes défauts dans le volume de la couche ou aux interfaces Mo/CIGS. On note que l'intensité des spectres Q-DLTS est plus forte dans la diode Mo que celle dans la diode Al. Ceci indique que la densité de défauts est plus élevée dans la structure Mo-CIGS-Mo

2. L'absence de la composante A4 dans le spectre de la diode Al peut suggérer que les défauts associés seraient dus à l'interface CISG/Mo au contact supérieur du dispositif. Il est en effet possible que la formation des contacts CIGS/Mo et Mo/CIGS soit différente par les conditions de dépôt et de traitement de sorte que leur nature n'est pas identique. Pour mettre en évidence cette différence de nature, il faudra réaliser des analyses spectroscopiques des interfaces (par exemple par spectroscopie de photoélectrons de rayon X ou XPS). Nous n'avons pas pu entreprendre ces expériences dans ce travail.

Type	E_T (meV) Mo,Al	σ (cm ²)	N_T (cm ⁻³)
A1	13-13	1×10^{-22}	8×10^{16} - 1.5×10^{16}
A2	25-25	8×10^{-22}	1.1×10^{16} - 1.6×10^{16}
A3	33-33	1×10^{-22}	8×10^{16} - 4.5×10^{16}
A4	100-x	3×10^{-21} -X	3.7×10^{16} -X
B1	153-153	1×10^{-21}	4.3×10^{16} - 3.6×10^{15}
B2	210-210	2×10^{-21}	7.3×10^{16} - 7.7×10^{15}
B3	370-370	2×10^{-21}	1×10^{17} - 1.1×10^{16}
B4	420-420	3×10^{-21}	1.2×10^{17} - 4.6×10^{15}

Tableau 4.2 : Paramètres de pièges déterminés dans la structure Mo/CIGS /Al soumise à une tension de charge $V = 3V$.

3. Discussion

Les mesures de pièges dans les diodes ont indiqué la possibilité de formation de défauts par l'interface dans la structure Mo/CIGS/Mo. On note également que la densité de pièges est élevée dans cette diode comparée à celle de la diode Al, notamment pour les pièges peu profonds. Le fait que la concentration des pièges augmente dans la diode Mo-CIGS-Mo indique une diminution de la densité des porteurs majoritaires dans le matériau, et par conséquent une baisse la densité de courant. Cette conclusion est en accord qualitatif avec les caractéristiques courant-tension des diodes.

Si la comparaison des composantes de spectres permet de supposer que la composante A4 serait due au contact CIGS/Mo, il est cependant difficile de savoir si les autres composantes correspondent au volume du film ou au contact inférieur Mo/CIGS. En effet pour pouvoir le faire, il faudra comparer les spectres obtenus dans une structure symétrique Al/CIGS/Al et vérifier si les composantes trouvées sont présentes dans la structure Mo/CIGS/Mo. On peut ensuite conclure sur la localisation des pièges. Nous n'avons pas pu obtenir des diodes de cette structure suffisamment fiables pour les mesures de pièges car il y a eu des réactions entre le matériau et l'électrode aluminium.

Néanmoins, l'interprétation des mesures de pièges réalisés dans les diodes Schottky peut s'appuyer sur les considérations suivantes.

a) Etats de défauts de contact : le contact entre la couche active et l'électrode supérieure constitue une source de défauts dans les structures de type Schottky. Ces défauts ont été appelés N_2 ou β [20]. Les résultats antérieurs indiquent que ces défauts sont des pièges peu profonds (d'énergie d'activation ~ 50 meV) et sensibles au traitement thermique. Des défauts ayant des caractéristiques similaires ont été également identifiés dans les structures à hétérojonctions [21]. Cependant, l'évolution de ces défauts est très différente en fonction des paramètres de traitement thermique comparée à celle observée dans les diodes Schottky. Leur énergie d'activation devient importante avec la durée de traitement de sorte que les niveaux deviennent de plus en plus profonds. Ces défauts seront attribués à l'interface formée par la couche tampon et celle de la couche transparente dans les cellules à hétérojonction.

Une étude de pièges dans les structures Mo/CIGS /Al par caractérisation d'impédance – tension et par spectroscopie DLTS a déterminé deux niveaux de pièges A et B [22]. Les pièges de type A sont à électrons avec une énergie d'activation de 73 meV et une section efficace de capture de 10^{-14} cm². Ils seraient dus aux atomes d'indium occupant les sites de

cuire. Ceux de type B ont une énergie d'activation de 440 meV et une section efficace de capture de $4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$. Ces défauts seraient attribués impuretés de fer Fe^{2+} présentes dans le précurseur de Cu.

Nous constatons que les pièges déterminés par la technique Q-DLTS dans nos échantillons sont plus nombreux en nombre et en intensité que ceux observés dans des structures similaires (diodes Schottky). Certains niveaux de piège rapportés par les autres études coïncident avec ceux de nos échantillons mais sont différents entre eux. Cette remarque souligne la diversité des résultats dont les causes possibles sont la qualité des matériaux obtenus. Elle semble dépendre de la technique de dépôt utilisée lors de la fabrication des films. Selon notre analyse, un seul type de défaut de surface qui a été mis en évidence dans les structures étudiées est celui de type A4, qui a été présent dans les diodes Mo et absent dans les diodes Al. Ces défauts ont une énergie d'activation de 100 meV avec une section efficace de capture de $3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$. Ils n'ont pas été observés dans les dispositifs étudiés par les autres équipes.

b) Etats de défauts en volume : Ces défauts ont été mis en évidence par la spectroscopie d'impédance et certains apparaissent comme déterminants dans les caractéristiques électriques des cellules après traitement thermique. Plusieurs niveaux ont été identifiés dans les diodes à hétérojonction. [23] Ils sont résumés dans le tableau 4.3

Type	Nature	E_T (meV)	σ (cm^2)
γ	Trous	270	10^{-14}
ζ	Trous	380	10^{-14}
κ	Electrons	480	10^{-15}
ε	Trous (electrons)	550	10^{-15}

Tableau 4.3 : Paramètres de pièges déterminés dans la structure hétérojonction de CIGS (référence [21])

Les pièges de type κ, ε et ζ ont été également trouvés dans les diodes Schottky de structure CIGS/Cr [24]. Les niveaux ξ et κ sont comparables aux niveaux B2 et B3 trouvés dans nos diodes mais les sections efficaces de captures sont très différentes (les auteurs de l'article de référence [23] ont indiqué que la détermination des sections efficaces par leur méthode n'a pas été très précise). En notant que ces deux niveaux ont été identifiés dans deux diodes ayant des électrodes différentes (Al et Mo), on peut considérer qu'ils pourront correspondre aux défauts de volume dans le CIGS. Il est noté également que certains défauts rapportés dans la référence [23] ont été déjà signalés mais avec d'autres labels (par exemple les défauts ζ sera des défauts N2 [25]), ce qui pose un problème d'uniformisation dans la caractérisation des défauts des CIGS.

En ce qui concerne les autres niveaux de pièges trouvés dans les diodes (A1, A2, A3, B1, B3), une attribution sans ambiguïté n'a pas été possible sans expériences complémentaires.

IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans cette partie, nous avons investi les caractéristiques courant-tension et les paramètres de pièges des diodes Schottky employant le CIGS comme couche active.

Nous avons observé l'influence des contacts électriques sur la barrière de Schottky ainsi que la formation des pièges. Il serait possible que des interactions entre le composé et le métal de l'électrode supérieure aient lieu modifiant la structure électronique de l'interface. Ce qui expliquera la différence observée dans la densité de courant dans les diodes avec l'emploi de l'aluminium ou le molybdène et aussi l'absence d'une composante (A4) dans le spectre de Q-DLTS de la diode Al en comparaison avec celle Mo.

Nous avons obtenu des paramètres de pièges comportant les niveaux énergétiques, les sections efficaces de capture et les densités dans les diodes par analyse des spectres Q-DLTS. Ces niveaux se classent en deux groupes : 1. groupe A qui comporte des pièges peu profonds ($E_T < 100$ meV), 2. groupe B qui comporte des pièges profonds ($E_T > 100$ meV). Les paramètres de ces pièges correspondent pour certains aux pièges rapportés dans la littérature. L'attribution de ces pièges n'est cependant pas possible car les expériences complémentaires et nécessaires n'ont pas pu être réalisées. Il sera intéressant d'étendre les mesures aux autres composés ou structures similaires pour identifier de façon formelle les pièges dans le CIGS mis en évidence par notre étude. Une comparaison avec les résultats rapportés dans les cellules solaires ne sera significative que lorsque les mécanismes de formation des pièges dans les diodes Schottky seront clairement et définitivement compris et interprétés.

V. RÉFÉRENCES

- [1] F. Pianezzi, P. Reinhard, A. Chirila, S. NiShiwaki, B. Bissig, S. Buecheler, A.N. Tiwari, *Journal of Applied Physics*, 114 (2013) 194508. Defect formation in Cu(In,Ga)Se₂ thin films due to the presence of potassium during growth by low temperature co-evaporation process.
- [2] J. Pohl, K. Albe, *Physical Review B*, 87 (2013) 245203. Intrinsic point defects in CuInSe₂ and CuGaSe₂ as seen via screened-exchange hybrid density functional theory.
- [3] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, *Physical Review B*, 57 (1998) 9642-9655. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor.
- [4] P.K. Johnson, *Thèse de Doctorat*, Université de Colorado, Etats Unis, 2003. The effect of trapping defects on CIGS solar cell performance.
- [5] R. Herberholz, M. Igalson, H.W. Schock, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 318-325. Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy.
- [6] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau, H.W. Schock, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 594-602. Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part II. Defect spectroscopy.
- [7] J. Serhan, Z. Djebbour, D. Mencaraglia, F. Couzinié-Devy, N. Barreau, J. Kessler. *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7312-7316. Influence of Ga content on defects in CuIn_xGa_{1-x}Se₂ based solar cell absorbers investigated by sub gap modulated photocurrent and admittance spectroscopy.
- [8] T. Sakurai, M.M. Islam, H. Uehigashi, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 227-230. Dependence of Se beam pressure on defect states in CIGS-based solar cells.
- [9] L.L. Kerr, S.S. Li, S.W. Johnston, T.J. Anderson, O.D. Crisalle, W.K. Kim, J. Abushama, R.N. Noufi, *Solid-State Electron*, 48 (2004) 1579-1586. Investigation of defect properties in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by deep-level transient spectroscopy.
- [10] S.N. Kundu, S. Johnston, L.C. Olsen, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2625-2631. Traps identification in Copper-Indium-Gallium-Sulfur-Selenide solar cells completed with various buffer layers by deep level transient spectroscopy.

- [11] L.L. Kerr, .S. Li, S.W. Johnston, T.J. Anderson, O.D. Crisalle, W.K. Kim, J. Abushama, R.N. Noufi, *Solid-State Electron*, 48 (2004) 1579-1586. Investigation of defect properties in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by deep-level transient spectroscopy.
- [12] D.M. Taylor, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13 (2006) 1063-1073. Space charges and traps in polymer electronics.
- [13] T. Sakurai, N. Ishida, S. Ishizuka, K. Matsubara, K. Sakurai, A. Yamada, G.K.Paul, K.Akimoto, S.Niki, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6208-6211. Investigation of relation between Ga concentration and defect levels of Al/Cu(In,Ga)Se₂ Schottky junctions using admittance spectroscopy.
- [14] Z. Djebbour, J. Serhan, A. Migan-Dubois, D. Mencaraglia, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 043707 1-12 Subgap modulated photocurrent spectroscopy and its application to the study of the solar cell absorber defect distributions..
- [15] K.C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*, (1981), Pergamon Press, Oxford.
- [16] D.V. Lang, *Journal of Applied Physics*, 45 (1974) 3023-3032. Deep level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors.
- [17] B.M. Arora, S. Chakravarty, S. Subramanian, V.I. Polyakov, M.G. Ermakov, O.N. Ermakova, P.I. Perov, *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 1802-1806. Deep level transient charge spectroscopy of Sn donors in Al_xGa_{1-x}As.
- [18] T. P. Nguyen, *Physica Status Solidi (a)*, 205 (2008) 162-166. Defects in organic electronic devices.
- [19] V.L. Polyakov, N.M, Rossukanyi, A.I. Rukovishnikov, S.M. Pimenov, A.V. Karabutov, V.I. Konov, *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 2882-2889. Effects of post growth treatment and coating with ultra thin metal layers on the band bending and field electron-emission of diamond films.
- [20] C. Deibel, V. Dyakonov, J. Parisi, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 325-328. Spectroscopy of electronic defect states in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based heterojunctions and Schottky diodes under damp heat exposure.
- [21] R. Herbeholtz, M. Igalson, H.W. Schock. *Journal of Applied Physics*, 83 (0998) 318-325. Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy.
- [22] I.H. Choi, C.H. Choi, J.W. Lee, *Physica Status Solidi A*, 209 (2012) 1192-1197. Deep centers in a CuInGaSe₂/CdS/ZnO: B solar cell.

- [23] C. Deibel, A. Wessel, V. Dyakonov, K. Parisi, J. Palm, F. Karg, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 163-166. Deep-levels in stoichiometry-varied Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells.
- [24] C. Deibel, V. Dyakonov, J. Parisi, J. Palm, S. Zweigart, F. Karg. *Thin Solid Films*, 403-404 (2002) 325–330. Influence of damp heat testing on the electrical characteristics of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells.
- [25] M. Igalson, A. Kubiacyk, P. Zabierowski, M. Bodegard, K. Granath, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 225-227. Electrical characterization of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ with controlled sodium content.

CHAPITRE V : SIMULATION DES
CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES
DIODES

Dans ce chapitre, une recherche sur les défauts présents dans les cellules solaires a été réalisée. Dans ce but, l'étude a été effectuée sur différentes cellules solaires par le moyen de caractérisation, d'analyse et de simulation numérique.

Pour la troisième génération de cellules solaires, l'effet photovoltaïque d'impureté (PVI) a été proposé il y a quelques années comme une nouvelle approche pour améliorer les performances des cellules solaires, particulièrement le courant de court-circuit, en utilisant les photons d'énergie inférieure à celle de la bande interdite, et l'extension de la réponse infrarouge [1]. Les auteurs ont réétudié l'effet PVI dans des cellules solaires à base de silicium possédant un niveau d'impuretés d'indium. Les résultats obtenus sont présentés en utilisant le logiciel SCAPS dont les paramètres ont été modifiés pour cet effet. L'utilisation de concentrateur augmente la température de la cellule solaire, ce qui réduit son rendement si aucune mesure particulière n'est prise en compte pour le refroidissement. Dans cette perspective, l'effet de concentration et de la température sur le rendement des cellules solaires à base de GaAs a été analysé par simulation numérique. Une étude récente menée par Z. Jehl [2] sur la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur CIGS en lien avec l'efficacité de la cellule a permis de développer des conceptions théoriques et expérimentales en faisant appel à SCAPS. Cette technique a pour objectif de maintenir l'efficacité des cellules solaires ultra-minces absorbantes au même niveau que les cellules épaisses de courant d'absorption solaire. Il a été proposé une nouvelle approche combinant une attaque chimique de l'absorbeur, et une basse température de traitement de contact arrière. Les solutions proposées pour augmenter les performances des cellules minces et ultra-minces ont été évaluées théoriquement par ce même logiciel. Plusieurs travaux ont fait appel également à l'utilisation de cet outil pour étudier le comportement des cellules CIGS avec des modèles confirmant les résultats des différentes expériences effectuées [3-15]. Plus particulièrement, E. Schlenker [3] ont regardé l'effet résultant d'une diode à l'arrière de contact Mo. L'analyse des mesures électriques (C-V et J-V) a mis en évidence le rôle crucial des contacts Schottky d'Al déposés sur le système Cu(In,Ga)Se₂. Yunae Cho [5] ont étudié les propriétés de transport et photovoltaïques sur des cellules solaires de CIGS à base de couches minces. Ils ont réussi à soustraire le courant parasite de court-circuit du courant total mesuré dans des conditions d'éclairage à la fois sombre et clair. La dépendance en température de la tension en circuit ouvert, extraite à partir de cette élimination du courant parasite, suppose que l'énergie d'activation de la recombinaison est très inférieure à la largeur de la bande interdite de CIGS. Dans ce cas, les caractéristiques de la basse température de la diode présentent un facteur idéal qui peut être

supporté par ce type de recombinaison. C'est la raison pour laquelle la soustraction du courant parasite peut fournir les paramètres de diodes appropriées pour les cellules solaires CIGS.

I. MODELE DE SIMULATION UTILISE

Pour mettre en évidence l'influence de défauts sur la caractéristique courant-tension, nous avons réalisé un projet de simulation à base d'un modèle diode métal-CIGS-métal en utilisant le logiciel SCAPS.

1. Aperçu du modèle utilisé dans le SCAPS

Les résultats de la simulation dépendent directement du type du modèle employé. D'après la présentation de l'équipe ELIS [16], ce logiciel est construit sur la base de l'équation de Poisson et de continuité, les modèles utilisés sont suivants :

- comme cité ci-dessus la modélisation du logiciel est basée d'abord sur une approche mathématique en utilisant les deux équations de Poisson et de continuité comme cela a été décrit par Burgelman [9].
- trois types de recombinaison sont pris en compte dans le calcul détaillé ci-après. La vitesse de recombinaison est calculée suivant la théorie de Pauwels-Vanhouette [17].
- dans cette modélisation, la hétérojonction entre le métal et le CuInGaSe_2 est considérée comme une jonction Schottky.
- l'itération de Gummel est utilisée dans l'algorithme [18] pour résoudre des problèmes numériques reliant le potentiel électro-statistique et le niveau de Fermi. Dans notre cas, ce point n'a pas fait l'objet d'une étude détaillée car certains paramètres du logiciel restent inaccessibles.
- De même, il n'est pas pris en compte ni l'effet quantique ni l'effet tunnel dans cette simulation.

2. Filière de recombinaison non-radiative

a) Recombination Shockley-Read-Hall

Dans un matériau semi-conducteur, la présence de défauts (défauts structuraux, impuretés, etc..) donne lieu à des niveaux d'énergie intermédiaires du régime de la bande interdite du diagramme de bande. Ces niveaux d'énergie peuvent se comporter comme un

centre de recombinaison pour les porteurs libres dans les bandes permises et capter les porteurs sans émission de photon. Ce type de recombinaison est très probable dans un semi-conducteur possédant une densité de défauts importante et domine l'effet de recombinaison. Conformément à la théorie de Schockley Read Hall, le nombre de porteurs recombinés dans 1 cm³ par seconde est donné par l'équation suivante [19]:

$$U = \frac{\sigma_n \sigma_p v_{th} (pn - n_i^2) N_t}{\sigma_n \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{KT}\right) \right] + \sigma_p \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{KT}\right) \right]} \quad (5.1)$$

Où σ_n et σ_p sont les sections de capture efficace respectivement pour les électrons et les trous, E_t et N_t sont respectivement la position énergétique et la concentration d'état de piège, n_i est la concentration intrinsèque, E_i est le niveau de Fermi dans le semi-conducteur et V_{th} est la vitesse thermique des porteurs, égale à :

$$V_{th} = \sqrt{\frac{3KT}{m^*}} \quad (5.2)$$

Ici m^* est la masse effective, K - Constante de Boltzmann, T - température absolue.

b) Recombinaison Auger

Il s'agit d'une recombinaison non-radiative qui évoque au moins trois porteurs lors du transfert d'énergie. Dans ce cas, un électron et un trou peuvent se recombiner en cédant leur énergie cinétique au troisième porteur libre présent. Le taux de recombinaison est donné par l'équation suivante :

$$R^A = C_n n + C_p p (np - n_i^2) \quad (5.3)$$

Où C_n et C_p sont respectivement les coefficients Auger pour les électrons et les trous avec :

$$C_n = \left[A_{A,n} + B_{A,n} \frac{T}{T_0} + C_{A,n} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right] \left[1 + H_{A,n} \exp\left(- \frac{n}{N_{0,n}} \right) \right] \quad (5.4)$$

$$C_p = \left[A_{A,p} + B_{A,p} \frac{T}{T_0} + C_{A,p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right] \left[1 + H_{A,p} \exp\left(- \frac{p}{N_{0,p}} \right) \right] \quad (5.5)$$

Les coefficients $A_{A,n}$ $B_{A,n}$ $C_{A,n}$ $H_{A,n}$ $N_{0,n}$ $A_{A,p}$ $B_{A,p}$ $C_{A,p}$ $H_{A,p}$ $N_{0,p}$ décrivent empiriquement la dépendance des coefficients Auger en fonction de la température et du niveau de dopage.

Ce phénomène est plus important pour les matériaux ayant une bande interdite étroite, c'est souvent le cas d'un fort dopage ou lorsque la densité des porteurs excédentaires est très élevée.

c) Recombinaison en surface

Cette recombinaison est présente en surface du fait que la discontinuité des liaisons atomiques et l'absorption d'atomes étrangers entraînent l'apparition d'un grand nombre d'états d'énergie localisés à la surface du semi-conducteur. Selon le modèle de Shockley Read Hall, le taux de recombinaison en surface est donné par l'équation suivante :

$$R_{surf}^{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\left(\frac{n + n_i}{S_p} \right) + \left(\frac{p + p_i}{S_n} \right)} \quad (5.6)$$

où S_n et S_p sont respectivement les vitesses de recombinaison en surface pour les électrons et les trous.

3. Jonction Schottky

a) Modèle idéal de la jonction Schottky

Dans le chapitre précédent, nous avons effectué une recherche sur la performance des échantillons en mesurant l'hétérojonction Métal-Semi-conducteur par microscopie courant-tension et par Q-DLTS. La compréhension des mécanismes de fonctionnement de piège relève du transport de charge à travers la jonction Schottky au niveau de l'interface de la diode construite.

La hauteur de la barrière Schottky est définie par la différence entre le travail de sortie ϕ_m du métal et l'affinité électronique χ_s du semi-conducteur. Le travail de sortie correspond à l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron situé au niveau de Fermi (EFM) et l'amener au niveau du vide. L'affinité électronique du semi-conducteur de type P correspond

à l'énergie minimale à fournir à un électron situé au sommet de la bande de valence pour l'extraire du semi-conducteur et l'amener dans le vide.

Dans notre cas, le matériau CuInGaSe_2 est un semi-conducteur de type P. La Figure 5.1 suivante présente le schéma de bande du métal et du CIGS, avant et après le contact Schottky, à l'équilibre thermique.

Avec ce dernier, l'alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux crée une courbure à l'interface de contact, la hauteur de la barrière Schottky est donnée ici par :

$$\phi = \chi - \phi \quad (5.7)$$

Le processus de transfert de charge se fait par la migration des électrons du côté métal vers le semi-conducteur. Ces électrons vont recombiner avec les trous dans le matériau semi-conducteur de type P proche de l'interface et créent une couche de déplétion. Par conséquent, le dipôle électrique résultant va progressivement s'opposer à la migration des électrons jusqu'à ce que l'équilibre des charges soit atteint. Ainsi, un potentiel de surface se présente à cet état pour le maintenir en équilibre.

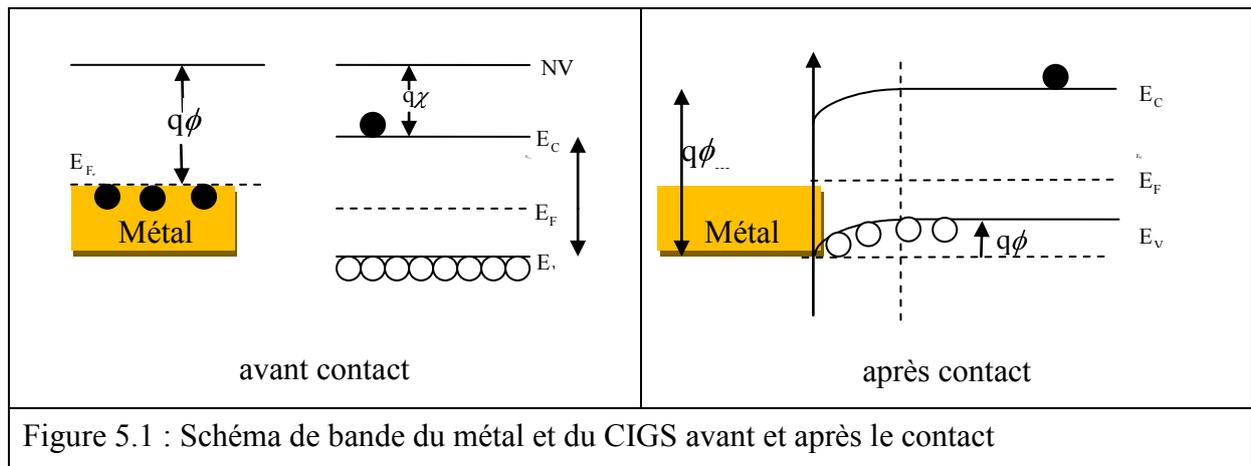


Figure 5.1 : Schéma de bande du métal et du CIGS avant et après le contact

b) Modèle de Bardeen en présence de défauts

Dans le cas réel, le diagramme énergétique au niveau de l'interface est beaucoup plus compliqué. Le désordre du réseau cristallin créé par les défauts intrinsèques ou extrinsèques donne naissance à deux états discrets localisés dans la bande interdite. Le calcul de Bardeen a montré que, ces niveaux d'énergie créés par les défauts résidant à l'interface, peuvent empêcher le mouvement du niveau de Fermi du côté semi-conducteur du contact. Par conséquent, une courbure de bande est retrouvée à l'interface et le niveau de Fermi est maintenu horizontalement dans le semi-conducteur quelque soit le niveau de dopage employé.

Ce phénomène est plus important lorsque la densité d'état à la surface est très forte. Le passage des porteurs du semi-conducteur vers le métal à travers l'interface de contact ne peut plus déplacer la position du maximum des états occupés et le niveau de Fermi va rester bloqué près de ϕ_- . Par conséquent, l'échange des porteurs se fait entre le métal et les niveaux créés par les défauts (Fig.5.2). Dans ce cas, au lieu de traverser la hauteur de Schottky fixée par le Niveau de Fermi dans le semi-conducteur, on a une hauteur de barrière réduite définie par :

$$q\phi_B = E_g - \phi_- \quad (5.8)$$

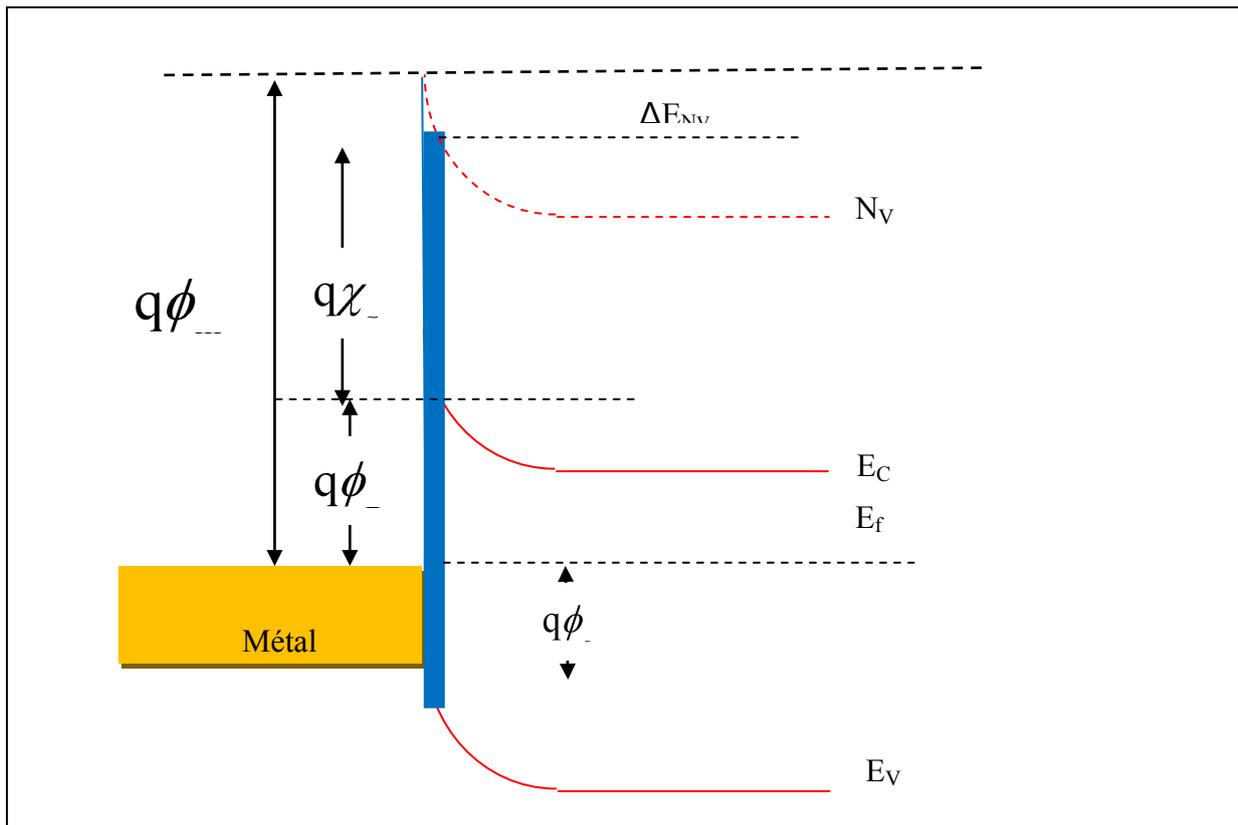


Figure 5.2 : Mécanisme de conduction à l'interface du contact Métal-Semiconducteur en présence de défauts

c) Mécanisme de conduction d'une jonction Schottky en polarisation

Contrairement aux jonctions PN où le transport du courant est dû aux porteurs minoritaires, le transfert ici est lié essentiellement aux porteurs majoritaires. A l'équilibre thermique, les électrons se promènent vers la frontière de l'interface de la jonction Schottky. Comme illustré dans la Figure 5.3 ci-dessous, lorsque la diode est polarisée dans le sens positive :

- les électrons dans le métal qui ont une énergie suffisante peuvent traverser la barrière Schottky jusqu'à la zone étroite du côté semi-conducteur par leur énergie cinétique. Ce phénomène est baptisé comme émission thermoïonique,
- les électrons dans le métal peuvent aussi gagner une portion d'énergie suivant le mouvement sous le champ électrique pour traverser la barrière Schottky en présence de polarisation. Ce phénomène est baptisé comme émission thermoïonique assisté par l'effet de champ électrique.
- les électrons peuvent traverser la jonction à l'aide des niveaux d'énergie présents dans la bande d'interdite créée par les défauts dans le matériau. Ce phénomène est baptisé l'effet tunnel assisté par les défauts.

A l'inverse, pour une jonction Schottky polarisée dans le sens inverse, les électrons peuvent traverser la jonction selon les quatre points suivants :

- Emission thermique,
- Le champ électrique dans la zone de déplétion est assez important pour motiver les trous qui se déplacent vers l'interface de contact. Par conséquent les électrons à l'interface peuvent traverser la barrière Schottky volontairement. Cependant, cet effet est moins probable pour une condition de diagramme de bande bien exigeante. C'est l'effet tunnel Fowler-Nordheim.
- Les électrons peuvent transiter de piège en piège dans la bande interdite par effet thermoïonique local. C'est l'effet Poole-Frankel.

Lorsque l'incurvation des bandes à l'interface de contact est très importante, les électrons ont la possibilité de passer directement à travers la barrière par l'effet tunnel direct.

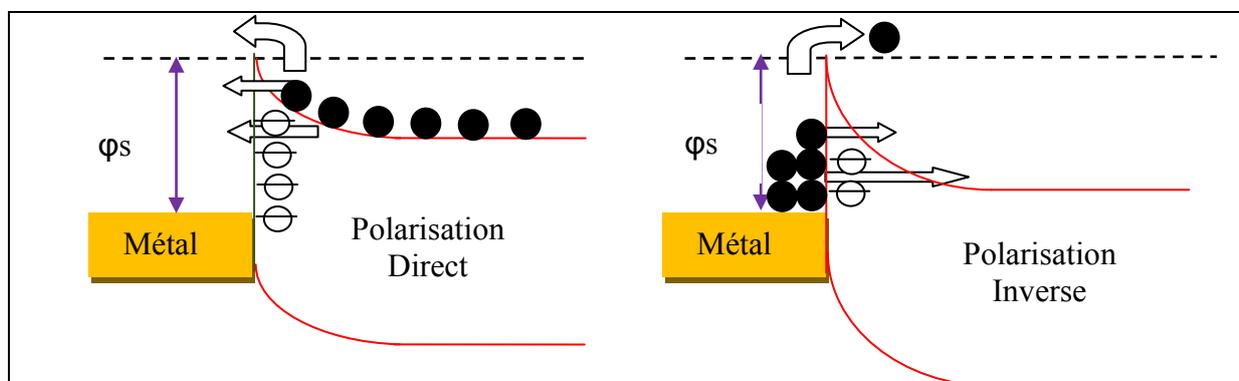


Figure 5.3 : Mécanisme de conduction en polarisation à l'interface du contact Métal-Semiconducteur

II. ALGORITHME DU SCAPS

1. Densité de courant

En l'absence de défauts, en utilisant l'équation Bernoulli, on introduit ici deux paramètres 'bande potentielle' \mathcal{G} et \mathcal{G}_r au Φ .

Le courant au point $i+1/2$ qui s'impose au milieu entre deux points de calcul x_i et x_{i+1} est donné par l'équation suivante :

$$J_{n,i+1/2} = \frac{D_{n,i+1/2}}{x_{i+1} - x_i} [B(\Phi_i^n - \mathcal{D}_i^n) n_i - B(\Phi_{i+1}^n - \mathcal{D}_{i+1}^n) n_{i+1}] \quad (5.9)$$

$$J_{p,i+1/2} = \frac{D_{p,i+1/2}}{x_{i+1} - x_i} [B(\Phi_i^p - \mathcal{D}_i^p) p_i - B(\Phi_{i+1}^p - \mathcal{D}_{i+1}^p) p_{i+1}] \quad (5.10)$$

où $D_{n,i+1/2}$ et $D_{p,i+1/2}$ sont les deux constantes de diffusion pour l'électron et le trou, calculées respectivement pour le point au milieu de x_i et x_{i+1} , n et p représentent la concentration des porteurs dans les matériaux du type N et P.

Les potentiels électrostatiques effectifs sont donnés par les équations suivantes :

$$\Phi^n = \mathcal{D} \quad \mathcal{G} \quad \text{avec} \quad \mathcal{G} = \chi - n(N_c / N_{c0}) \quad (5.11)$$

$$\Phi^p = \mathcal{D} \quad \mathcal{G}_r \quad \text{avec} \quad \mathcal{G}_r = \chi - \mathcal{E}_g - p(N_v / N_{v0}) \quad (5.12)$$

N_{c0} et N_{v0} sont les valeurs référentielles pour la densité d'état N_c et N_v dans la bande de conduction et la bande de valence.

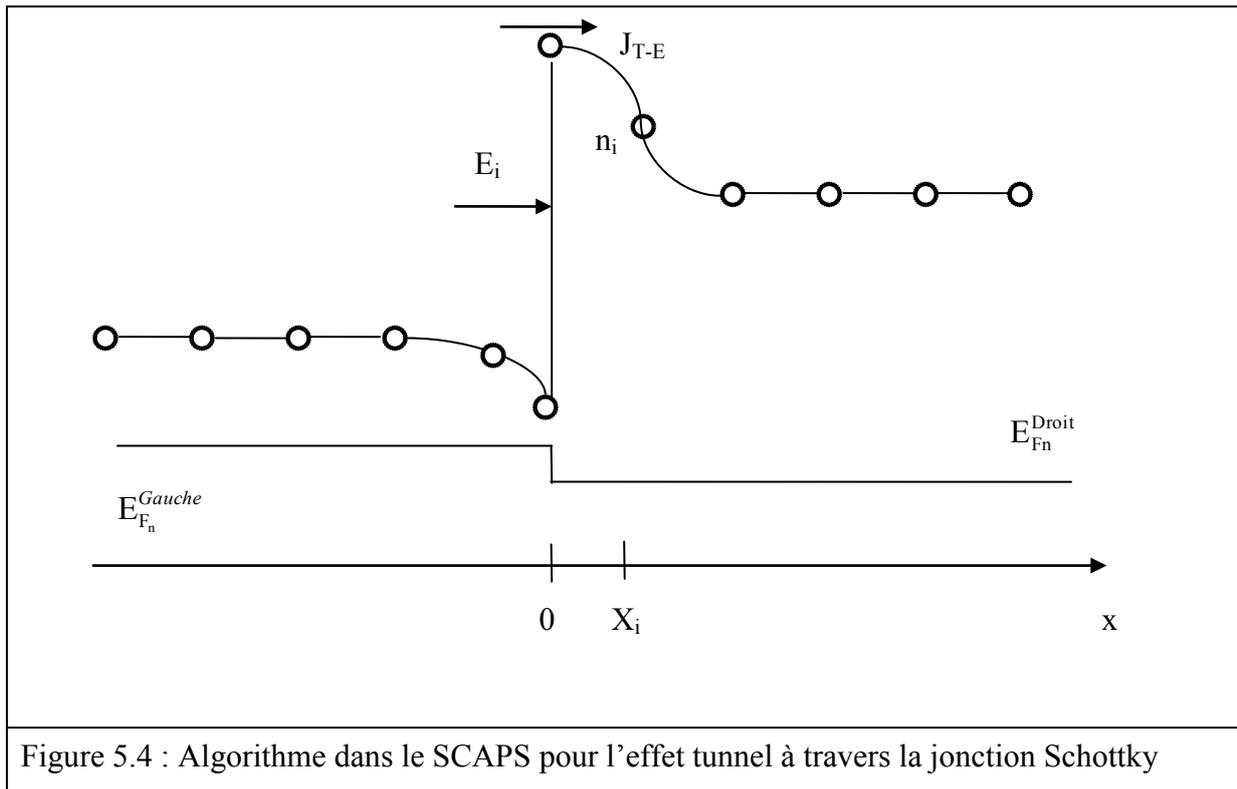


Figure 5.4 : Algorithme dans le SCAPS pour l'effet tunnel à travers la jonction Schottky

Dans notre étude, l'effet de tunnel (Fig. 5.4) n'est pas pris en compte dans le calcul, donc la densité de courant à la surface de contact peut être donnée par l'équation suivante :

$$J_n^{T-E} = A^* T^2 \left[\exp\left(-\frac{\varphi_c^{\max} - \varphi_{Fn}^{\text{left}}}{kT}\right) \right] - \exp\left(-\frac{\varphi_c^{\max} - \varphi_{Fn}^{\text{right}}}{kT}\right) \quad (5.13)$$

Avec A^* la constante de Richardson.

2. Influence des défauts

Le calcul d'influence des défauts est basé sur un modèle multivalent qui nous permet de rajouter jusqu'à 7 niveaux de pièges de nature différente dans un profil (Fig.5.5).

La vitesse de capture est donnée par les équations suivantes :

$$U_n^{s+1/2} = n C_n^{s+1/2} N_s - e_n^{s+1/2} N_{s+} \quad (5.14)$$

$$U_p^{s+1/2} = p C_p^{s+1/2} N_s - e_p^{s+1/2} N_{s+} \quad (5.15)$$

Avec N_s la densité de défauts à l'état S et $U_{s+1/2}$ la vitesse de recombinaison associée au transfert entre l'état s et s+1. C_n et C_p sont les constantes de capture pour les électrons et les trous.

$$\tilde{N}_s = N_t \frac{\sum_{x=0, x \neq s}^H (C_x d_s - C_s d_x)}{\sum_{x=0}^H C_x} \quad (5.20)$$

III. PRINCIPE DE SIMULATION

1. Introduction

Ce logiciel a été développé par le département électronique et information des systèmes (ELIS) à l'université de Gent en Belgique. SCAPS-1D est un simulateur unidimensionnel pour simuler les caractéristiques électriques (DC et AC) des cellules solaires en couche minces à hétérojonction. Actuellement, cet outil offre une palette de services permettant aux utilisateurs de tester leurs modules sur les cellules à base de CdTe et CuInGaSe₂ [9;20-26].

En effet, le programme SCAPS permet de résoudre des équations complexes pour des structures composées de couches semi-conductrices. Le choix de ces couches est généralement fait à partir d'un profil de dopage arbitraire et d'une distribution énergétique arbitraire des niveaux profonds des donneurs ou des accepteurs sous différents type d'éclairement. Des itérations de résolutions des équations sont faites jusqu'à convergence de l'algorithme. Ce dernier a fait l'objet de plusieurs études qui ont montré sa forte faisabilité pour ce type de structures [23- 25]. Avec SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre définis de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires plus les contacts avant et arrière), avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des niveaux donneurs ou accepteurs. Les résultats simulés et mesurés sont comparés avec un bon accord théorie pratique.

En principe, n'importe quel programme numérique capable de résoudre les équations de base des semi-conducteurs peut être employé pour modéliser les cellules solaires à base de couches minces. Parmi ces programmes de simulation, on cite : PC-1D qui a été développé avec deux versions l'une en 1985 et l'autre en 1988, ADEPTF et AMPS. Le calcul est basé sur l'équation de Poisson, reliant la charge au potentiel électrostatique, et les équations de continuité pour les électrons et les trous. Cependant, plusieurs options additionnelles doivent être réunies dans le programme surtout pour simuler des cellules solaires à base de couches minces. Le calcul devrait également être capable de prendre en compte la présence de plusieurs couches dans la cellule; le phénomène de recombinaison à l'interface des couches,

introduit par les discontinuités dans les bandes d'énergie (E_c et E_v). Il devrait aussi, traiter correctement le problème de recombinaison et les centres de génération-recombinaisons dans les états profonds au sein du volume des couches. Il devrait être aussi capable de calculer et simuler des mesures électro-optiques effectuées généralement sur ce type de cellules, non seulement la caractéristique $I(V)$, mais aussi la réponse spectrale et les mesures de capacité $C(V)$ et $C(f)$. Enfin, il devrait fournir la convergence au moins pour les structures les plus communes des cellules à base de couches minces. Toutes ces options sont mises en application dans le programme de simulation SCAPS.

2. Présentation du SCAPS

La Figure 5.6 suivante présente la structure simulée du système Mo-CIGS-Al décrit précédemment dans le chapitre II.

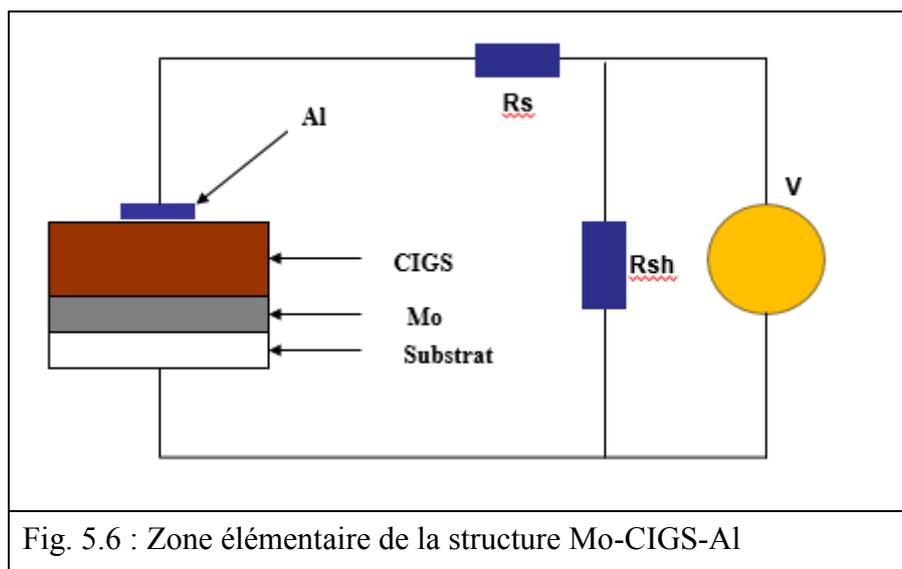


Fig. 5.6 : Zone élémentaire de la structure Mo-CIGS-Al

La fenêtre principale du logiciel SCAPS est présentée sur la Figure 5.7 ci-dessous.

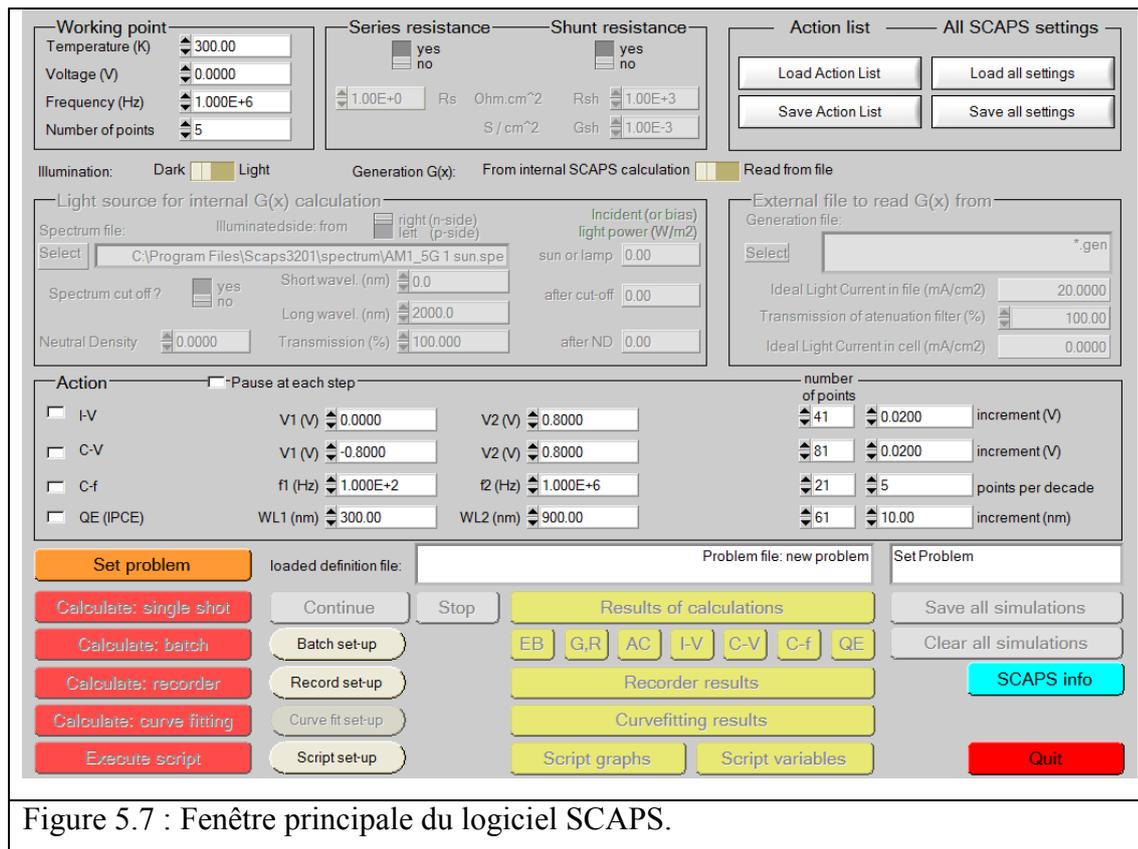


Figure 5.7 : Fenêtre principale du logiciel SCAPS.

Cette fenêtre est appelée "action panel" ce qui permet de poser le problème, d'introduire les paramètres de structure, d'exécuter le programme tout en ayant accès aux résultats par des panneaux : <<Current-density voltage IV, capacitance-voltage C_V , capacitance-frequency C_f et Quantum-Efficiency QE>>.

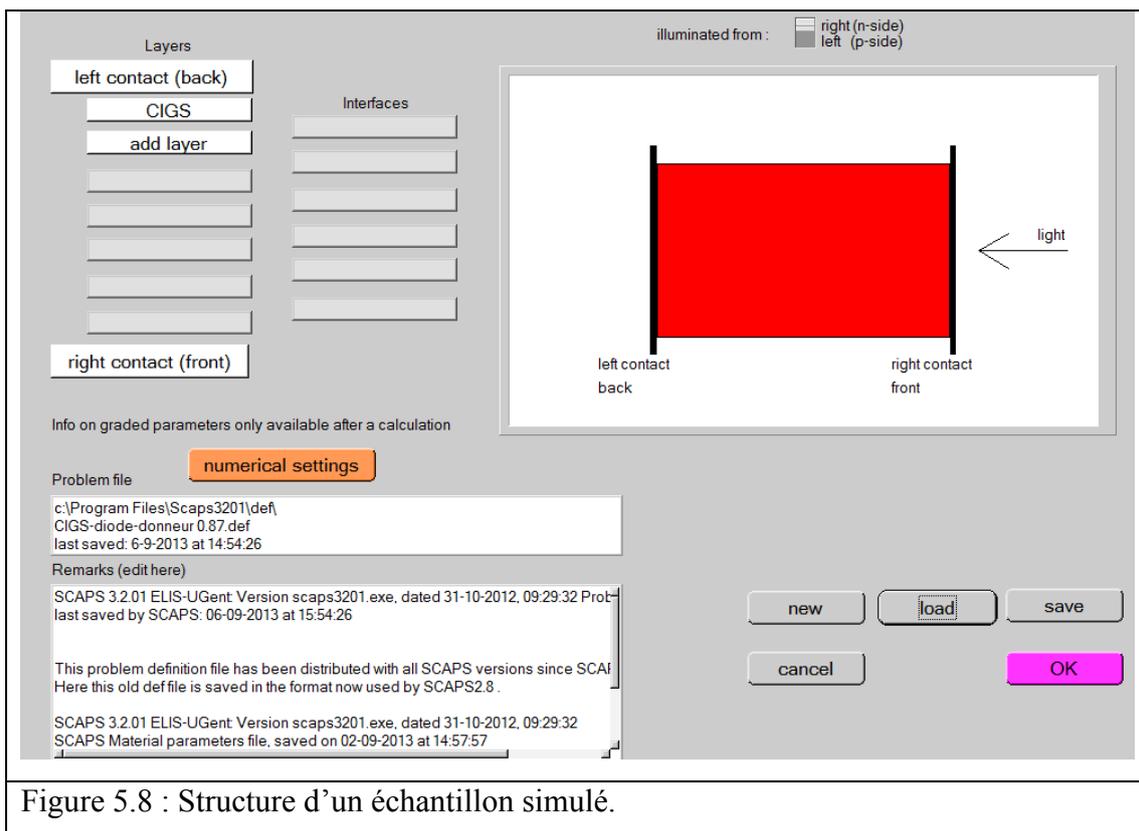


Figure 5.8 : Structure d'un échantillon simulé.

La figure 5.8 représente la structure d'un échantillon type utilisé dans nos travaux. Dans cette fenêtre, les propriétés physiques ainsi qu'électriques sont définies individuellement pour chaque couche dans l'empilement de l'échantillon. On utilise ici la configuration par défaut pour le "numerical setting".

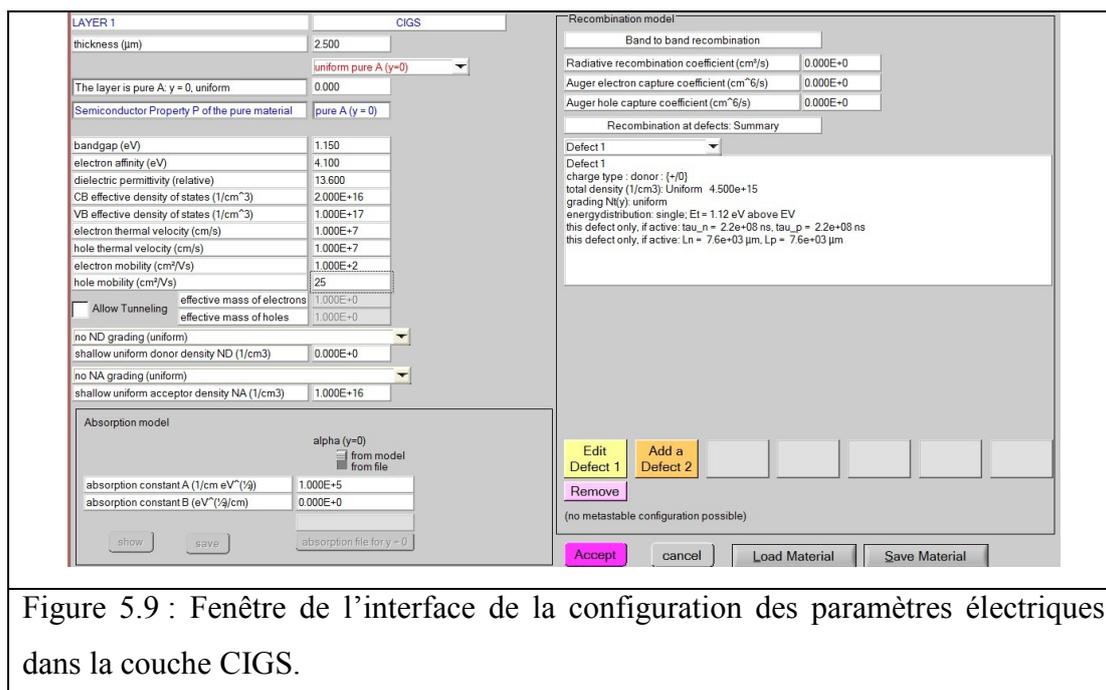


Figure 5.9 : Fenêtre de l'interface de la configuration des paramètres électriques dans la couche CIGS.

La figure 5.9 montre l'interface de la configuration dans une couche. Sur la partie gauche, on définit les propriétés électriques pour chaque matériau et sur la partie droite, on peut rajouter individuellement des défauts dans la couche choisie.

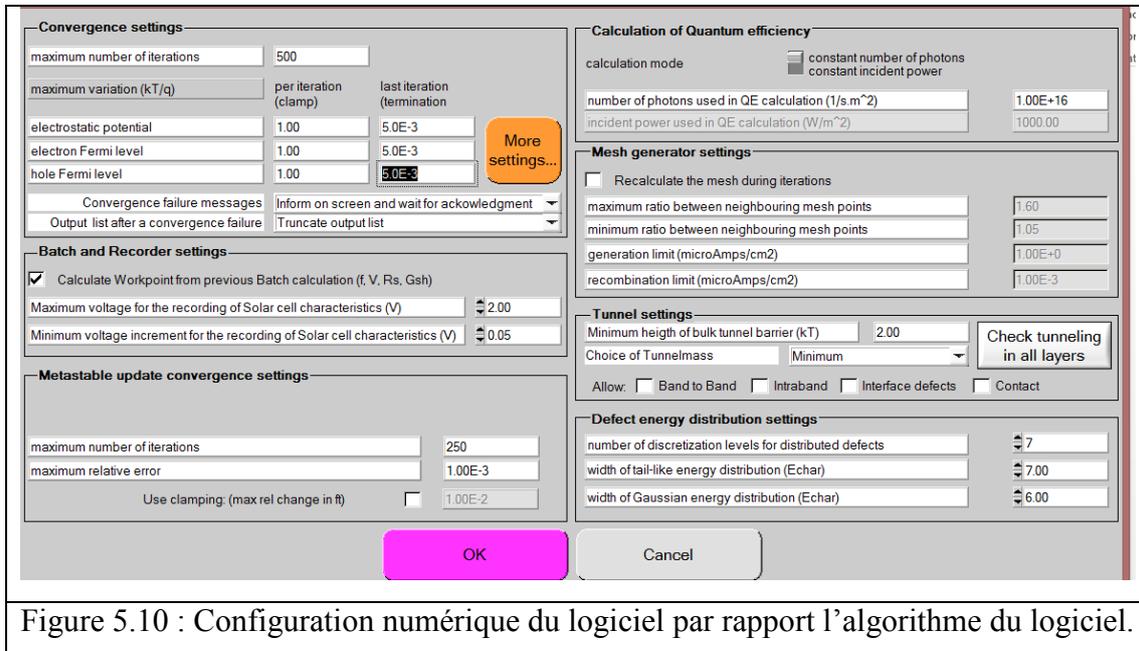


Figure 5.10 : Configuration numérique du logiciel par rapport l'algorithme du logiciel.

Pour la partie configuration numérique, nous avons utilisé la configuration par défaut donnée dans le programme (Fig. 5.10).

Par la suite, dans le tableau proposé, nous avons défini ainsi les paramètres de la structure Mo/CIGS/Al.

a) Les paramètres des régions

L'épaisseur de l'émetteur est relativement mince par rapport à la base. Dans le cas du silicium elle varie sur un intervalle compris entre 0,1µm et 2,5µm.

- Le matériau utilisé: les paramètres qui le décrivent, sont stockés dans des fichiers d'extension (*.materiel). Les paramètres par défaut stockés dans ce fichier sont :
 - La mobilité : le modèle utilisé est celui de Thuber [26].
 - La constante relative diélectrique.
 - L'énergie de gap (eV).
 - La concentration intrinsèque dans le matériau (cm⁻³).

- Coefficient d'absorption α . Cette option n'est pas utilisée ici et ne sera pas discutée dans ce chapitre (simulation de la cellule sans éclairage).
- Absorption des porteurs libres: option non utilisée.
- Type et concentration de dopage: type n ou p, la concentration maximale choisie est de 10^{19} cm^{-3} . Ce logiciel présent quatre profils de dopages: uniforme, exponentiel, gaussien et le profil E_c E_v .
- La vitesse des recombinaisons en volume: le modèle utilisé est basé sur la statistique de Read Shockley-Hall décrivant les recombinaisons par piège, situées dans la bande de valence.
- La vitesse de recombinaisons face avant et arrière.

b) Les paramètres d'excitation

Nous n'avons pas fait appel à ce module dans notre étude qui est centrée sur la caractérisation des défauts.

c) Identification du matériau

L'identification du matériau CuInGaSe_2 est effectuée de la manière suivante :

- La mobilité des porteurs : le simulateur offre deux choix à l'utilisateur, le premier choix prend la mobilité des porteurs constante, cependant, la deuxième possibilité considère la mobilité à travers son modèle interne à 300 k.
- La constante diélectrique relatif : fixée à 13.6.
- La largeur de la bande interdite E_g : 1.15 eV.
- La concentration intrinsèque à 300K : $2.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.
- Le coefficient d'absorption : comme dans le cas de l'indice de réfraction, le SCAPS propose une valeur constante dans le dossier d'origine. Comme ce paramètre n'est pas utilisé dans notre cas, les détails concernant ce point ne sont pas décrits.
- L'absorption des porteurs libres : le SCAPS prend en considération l'effet de l'absorption parasite des porteurs libres.
- Le dopage de la base : le SCAPS permet d'introduire volontairement la valeur du dopage, il spécifie ainsi leur type (p ou n), il détermine les valeurs correspondantes de la résistivité, la diffusivité et la mobilité pour chaque niveau de dopage.
- Le dopage de l'émetteur : on peut introduire les valeurs de dopage et spécifier leur profil, ainsi que le type de l'émetteur (p ou n). La profondeur de la jonction et la résistance de surface sont déterminées par le simulateur.

- Le dopage des autres couches : le simulateur SCAPS nous offre aussi la possibilité de rajouter à la cellule des couches en vue d'améliorer sa performance, comme par exemple la couche BSF.

A titre d'exemple, les paramètres utilisés pour la couche de CIGS sont présentés dans la fenêtre de la figure 5.11 ainsi que dans le tableau 5.1 suivants :

LAYER 1	CIGS
thickness (μm)	2.500
	uniform pure A (y=0)
The layer is pure A: y = 0, uniform	0.000
Semiconductor Property P of the pure material	pure A (y = 0)
bandgap (eV)	1.150
electron affinity (eV)	4.100
dielectric permittivity (relative)	13.600
CB effective density of states ($1/\text{cm}^3$)	2.000E+16
VB effective density of states ($1/\text{cm}^3$)	1.000E+17
electron thermal velocity (cm/s)	1.000E+7
hole thermal velocity (cm/s)	1.000E+7
electron mobility (cm^2/Vs)	1.000E+2
hole mobility (cm^2/Vs)	2.500E+1
<input type="checkbox"/> Allow Tunneling	
effective mass of electrons	1.000E+0
effective mass of holes	1.000E+0
no ND grading (uniform)	
shallow uniform donor density ND ($1/\text{cm}^3$)	0.000E+0
no NA grading (uniform)	
shallow uniform acceptor density NA ($1/\text{cm}^3$)	1.000E+16

Figure 5.11 : Fenêtre de la configuration des paramètres électriques de la couche CIGS dans le SCAPS.

Tableau 5.1 : Paramètres de simulation de la couche CIGS.

Paramètre de simulation	Valeur
Epaisseur d'échantillon	2.5µm
Hauteur du gap	1.15 eV
Travail de sortie	4.1 V
Constante diélectrique relative	13.6 eV
Densité effective dans la bande de conduction	$2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Densité effective dans la bande de valence	$1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique d'électron	$1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$
Vitesse thermique de trou	$1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$
Mobilité d'électron	100 cm/Vs
Mobilité de trou	25 cm/Vs
Concentration intrinsèque des porteurs	$1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

d) Le contact arrière du Mo et le contact avant d'Al

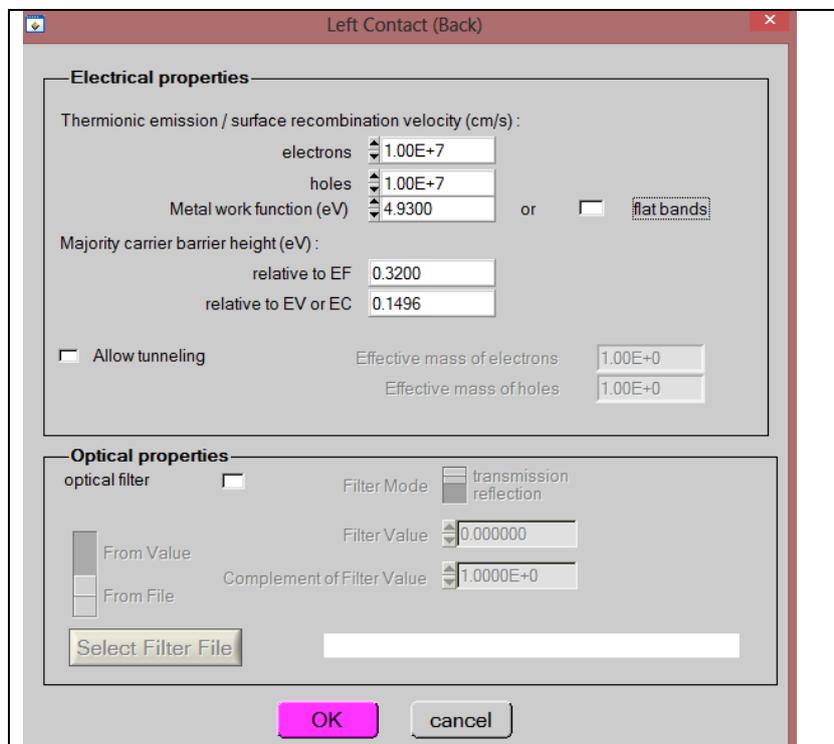


Figure 5.12 : L'interface de la configuration des paramètres électriques des défauts dans le contact métallique.

Pour ces deux couches, on définit la vitesse de recombinaison pour les électrons et les trous, le travail de sortie ainsi que le niveau de Fermi dans le métal par rapport à la bande de valence.

Pour le molybdène (Fig. 5.12 ; Tableau 5.2) :

Paramètre de simulation	Valeur
$E_f - E_v$	0.32 eV
Vitesse thermique d'électron	$1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$
Vitesse thermique de trou	$1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$

Pour l'aluminium (Tableau 5.3)

Paramètre de simulation	valeur
$E_f - E_v$	0.87 eV
Vitesse thermique d'électron	$1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$
Vitesse thermique de trou	$1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$

e) L'ajout de défaut dans la couche CuInGaSe2

Dans la configuration du défaut, on peut définir les paramètres suivants :

- Type de défaut, ici on peut définir jusqu'à cinq défauts différents : neutre, donneur/accepteur simple, donneur/accepteur double, amphotéric ou d'une façon aléatoire,
- surface de capture pour l'électron et le trou,
- Distribution énergétique des défauts : le profil uniforme, exponentiel, gaussien et le profil par rapport E_c et E_v ,
- Positionnement du défaut dans le diagramme de la bande,
- Niveau du défaut,
- Uniformité du défaut,
- Les options d'excitation : comme indiqué précédemment, ce module n'a pas été étudié dans notre cas.

A titre d'exemple, la figure 5.13 présente le cas d'une fenêtre CIGS avec un défaut type neutre associé à une vitesse de capture de l'ordre de $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$, un niveau d'énergie et une densité de défauts de l'ordre respectivement de 0,2 eV et $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

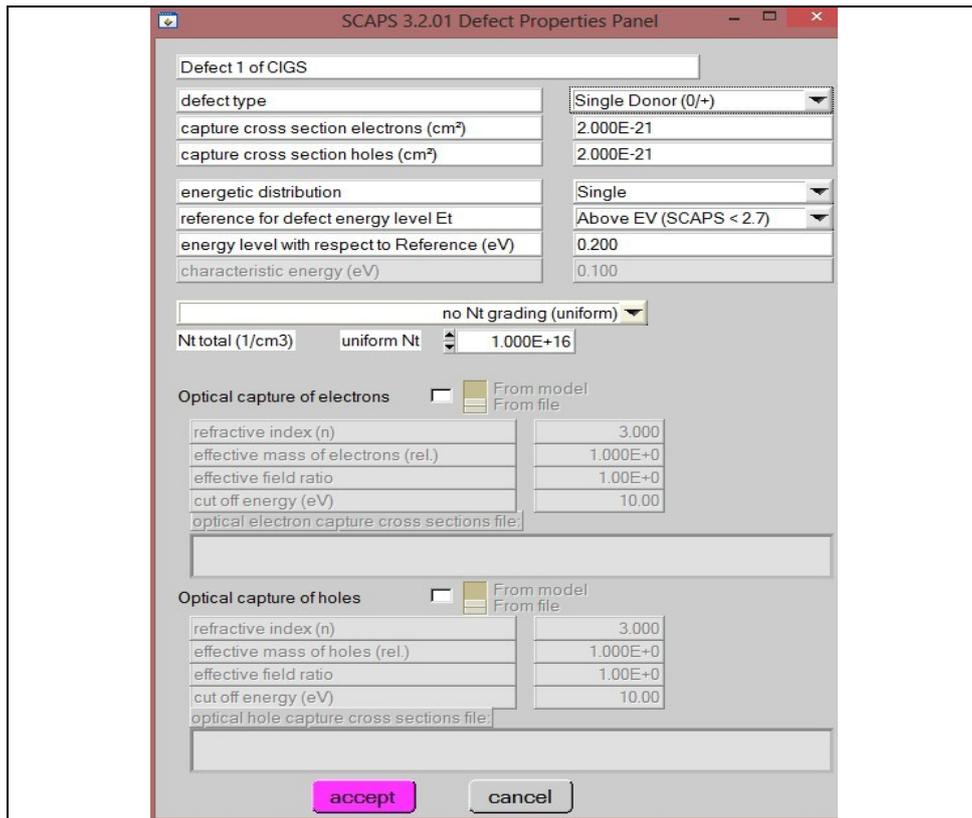


Figure 5.13 : L'interface de la configuration des paramètres de défauts dans la couche CIGS.

3. Résultats de simulation

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus par simulation des caractéristiques courant-tension des diodes utilisant les paramètres définis précédemment. Nous examinons l'influence des types de pièges (donneurs ou neutres), de l'énergie d'activation E_T , et de la densité E_T et nous la comparons à celles des diodes sans pièges.

a) Comparaison de l'influence des défauts de natures différentes

La figure 5.14 montre les résultats de la simulation obtenue sur une diode sans défauts et avec des défauts de type donneur, neutre, accepteur

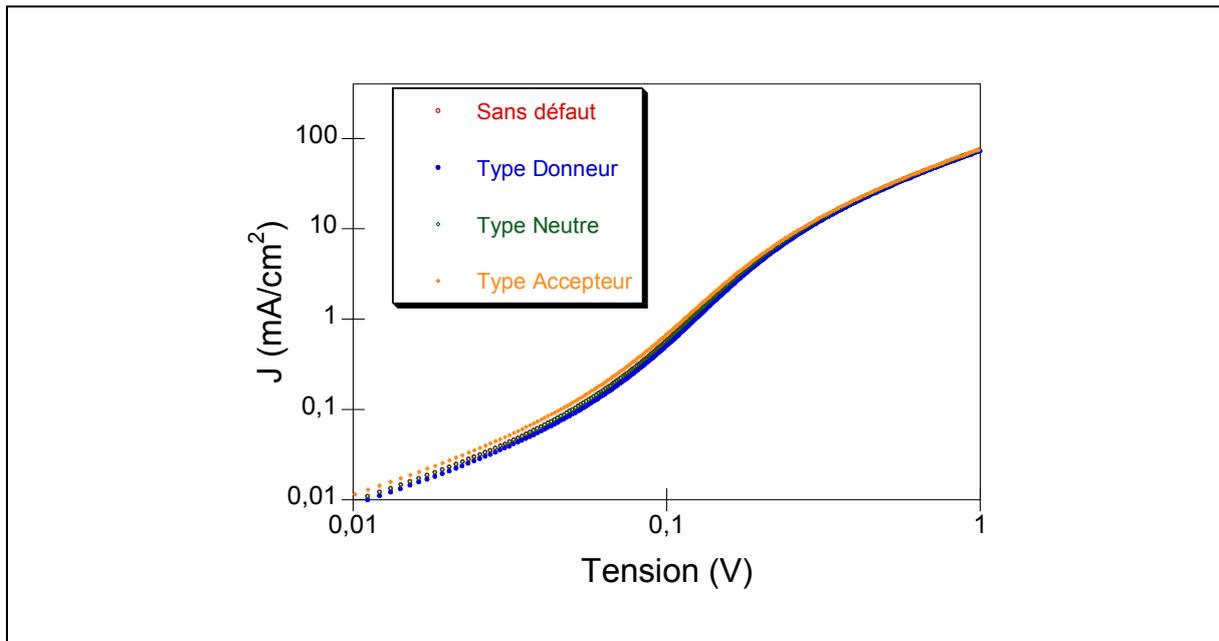


Figure 5.14 : Caractéristiques courant-tension de la jonction Schottky à $T = 300\text{K}$ simulées pour a) sans défauts b) pièges du type donneurs c) pièges du type neutres d) pièges du type accepteur, avec le niveau d'énergie $E_T - E_V = 0,2 \text{ eV}$ et de densité $N_T = 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

La figure 5.14 montre que l'ajoute de défaut de type accepteur augmente le courant et l'ajoute de défaut de type donneur le diminue dans la couche CIGS. On constate que, du côté faible polarisation, les défauts du type donneur diminuent la densité de courant dans la diode. Au contraire, les défauts du type accepteur favorisent le passage de courant dans la diode. A température ambiante, les défauts du type neutre n'ont pas d'influence sur le courant.

b) Influence des défauts du type donneurs.

La figure 5.15 montre les caractéristiques courant-tension dans les diodes sans défauts et avec défauts du type donneurs de densité variable ($E_T - E_V = 0,2 \text{ eV}$). On peut constater que le courant diminue lorsque la concentration de défauts dans la couche active augmente. Cependant, cette influence est négligeable pour une diode polarisée avec une tension supérieure à 1V.

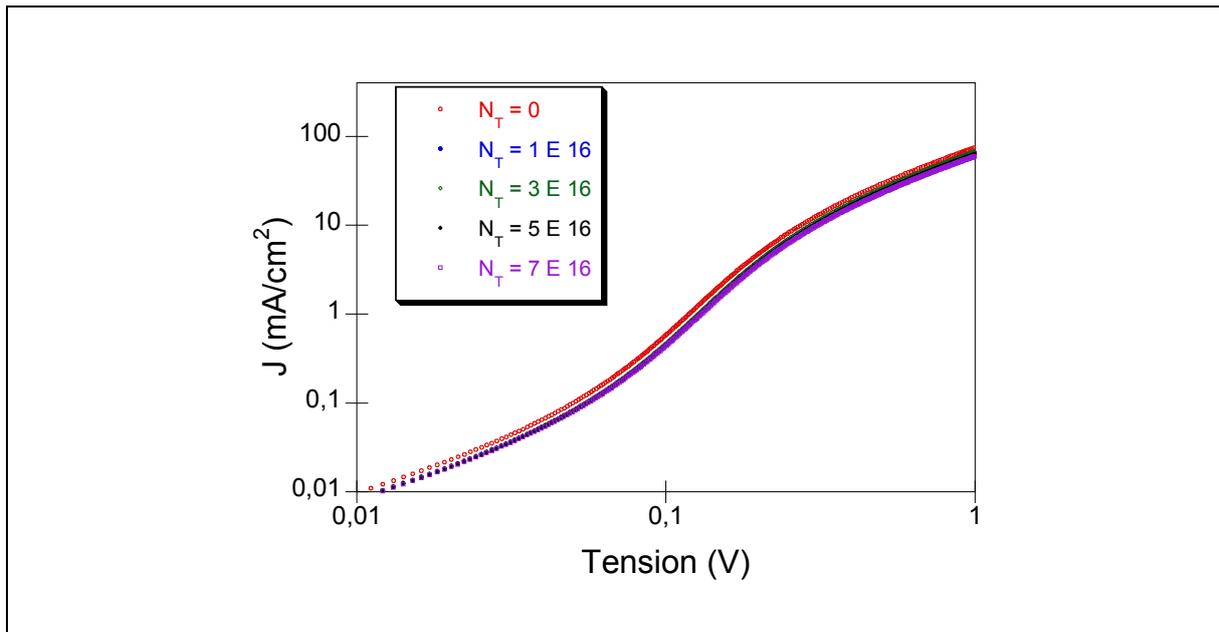


Figure 5.15 : Caractéristiques courant-tension à $T = 300\text{K}$ simulées avec le CIGS : a) sans défaut, b) pièges donneurs d'énergie $E_T - E_V = 0,2 \text{ eV}$ et de densité $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, b) $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, c) $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, d) $7.10^{16} \text{ cm}^{-3}$

La figure 5.16 montre l'effet du niveau de la localisation de pièges dans la bande de valence sur la caractéristique courant-tension. Deux points importants sont à noter :

- Tout d'abord, on observe une diminution notable de la densité de courant pour les pièges situés aux niveaux plus profonds que 0.2 eV (valeurs supérieures à 0.2 eV). Cette tendance est plus marquée pour des valeurs avoisinant 0.6 eV à 0.8 eV où la variation du courant se réduit rapidement,
- La tension de seuil augmente rapidement lorsque le niveau de pièges monte notamment pour ces dernières valeurs.
- Les niveaux d'énergie des pièges ont une influence plus importante que celle de leur densité

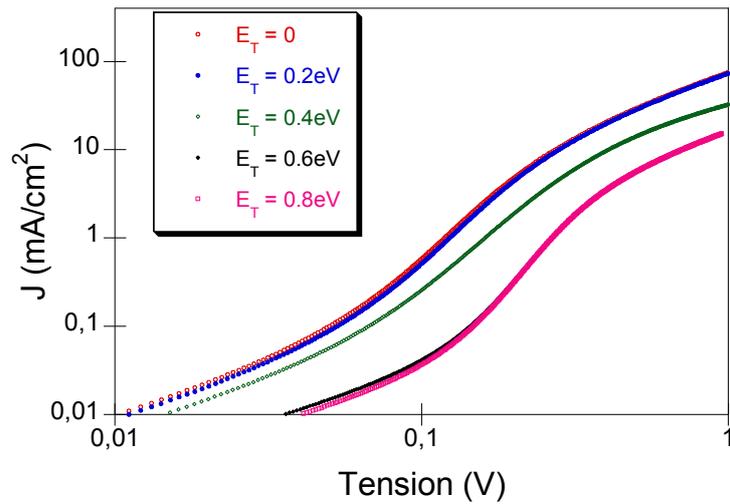


Figure 5.16 : Caractéristiques courant-tension à $T = 300\text{K}$ simulées avec le CIGS : a) sans défaut, b) pièges donneurs de densité 1.10^{16} cm^{-3} et d'énergie $E_T - E_V = 0,2\text{ eV}$, c) $0,4\text{ eV}$, d) 0.6 eV , e) 0.8 eV .

c) *Influence des défauts du type accepteur*

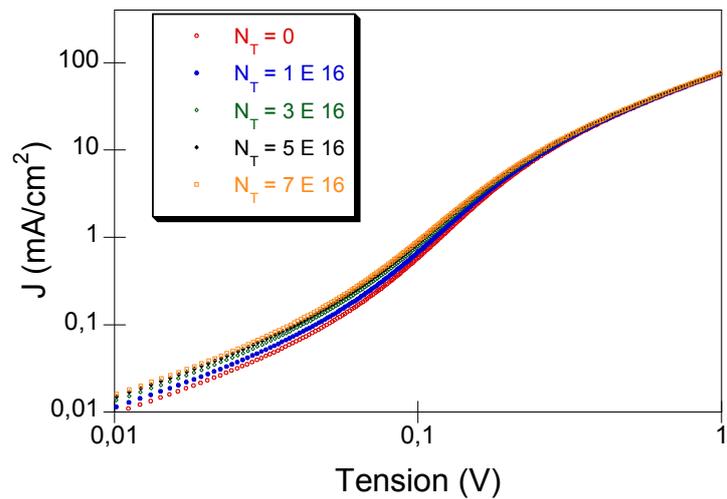
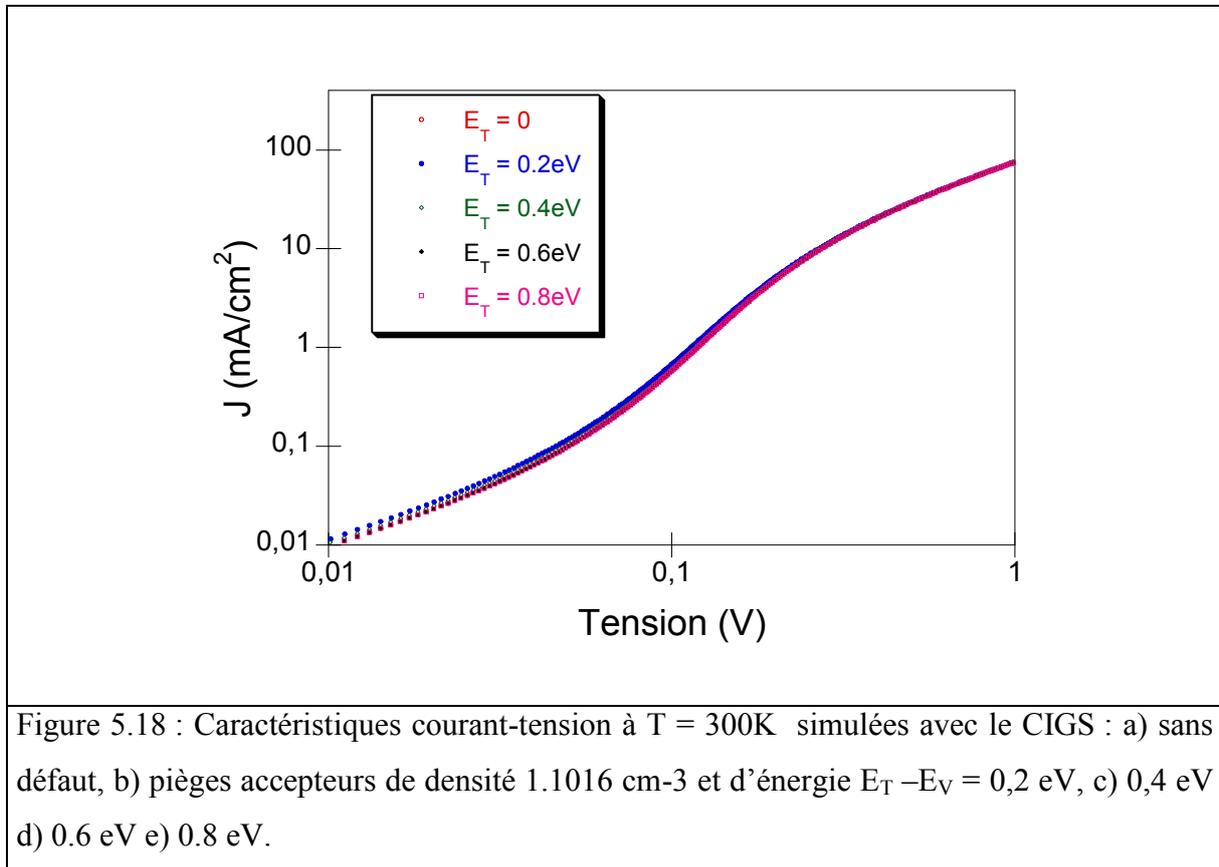


Figure 5.17 : Caractéristiques courant-tension à $T = 300\text{K}$ simulées avec le CIGS : a) sans défaut, b) pièges accepteurs de densité de 3.10^{16} cm^{-3} et d'énergie $E_T - E_V = 0.2\text{ eV}$, c) 3.10^{16} cm^{-3} , d) 5.10^{16} cm^{-3} , e) 7.10^{16} cm^{-3} .

La figure 5.17 montre les caractéristiques courant-tensions dans les diodes sans et avec défauts du type accepteur d'une concentration à échelle ($E_T - E_V = 0.2 \text{ eV}$). Dans ce cas, on peut constater que l'introduction de pièges accepteurs favorise le passage de courant à faible polarisation direct. Cependant, l'effet d'amplification n'est plus lisible en présence d'une polarisation supérieure à l'énergie d'activation de défauts.



La figure 5.18 montre l'effet du niveau de la localisation de pièges accepteurs dans la bande de valence sur la caractéristique courant-tension. Les résultats sont différents que ceux obtenus par les donneurs (Fig. 5.16), la présence de défauts accepteurs superficielle favorise le passage de courant, cependant un niveau profond donne un effet à l'inverse.

d) Influence des défauts du type neutre

L'influence des défauts neutres a été simulée de la même manière que les défauts donneurs comme l'indique les résultats des figures 5.19 et 5.20. On constate que la présence de ces pièges affecte peu le comportement électrique des diodes, même lorsque leur densité est élevée, contrairement au cas des pièges donneurs.

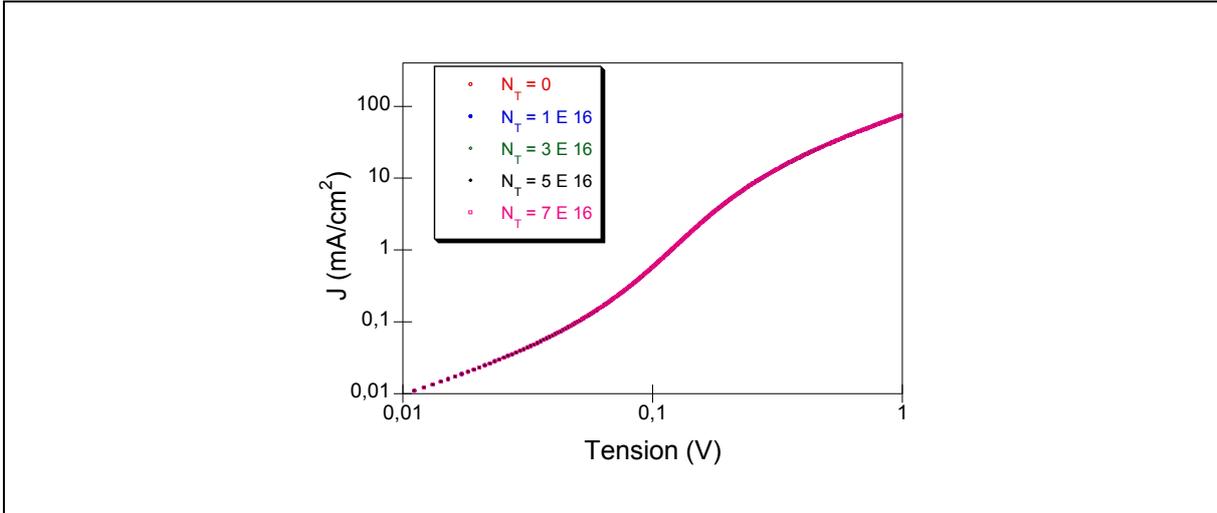


Figure 5.19: Caractéristiques courant-tension à $T = 300\text{K}$ simulées avec le CIGS : a) sans défaut, b) pièges neutre d'énergie $E_T - E_V = 0,2 \text{ eV}$ et de densité $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, c) $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, d) $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, e) $7.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

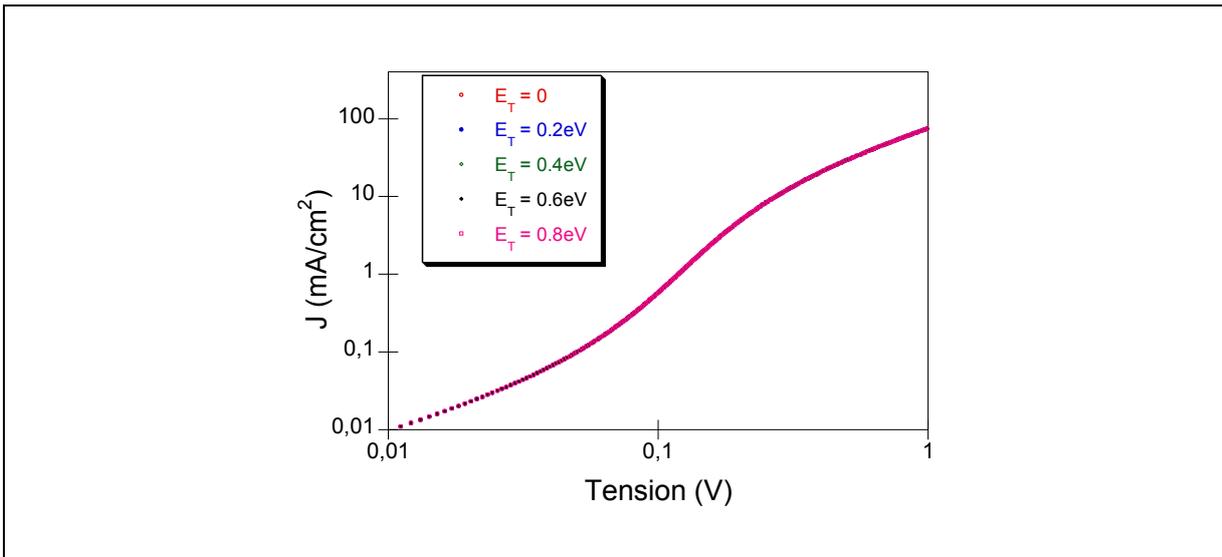


Figure 5.20. Caractéristiques courant-tension à $T = 300\text{K}$ simulées avec le CIGS : a) sans défaut, b) pièges neutres de densité $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et d'énergie $E_T - E_V = 0,2 \text{ eV}$, c) $0,4 \text{ eV}$, d) 0.6 eV , e) 0.8 eV .

e) **Simulation avec les résultats obtenus sur les pièges par la spectroscopie ODLTS**

Dans cette partie, nous appliquons le programme de simulation utilisé sur les diodes dans lesquelles les pièges ont été déterminés par les mesures de Q-DLTS. Comme nous l'avons souligné, la nature de ces pièges n'a pas pu être clairement identifiée (type d'électrons ou de trous), nous avons effectué les simulations pour les deux hypothèses. Pour le niveau de

pièges A3, l'énergie d'activation trouvée est 0,033 eV. S'il s'agit des pièges à trous, on aura : $E_T - E_V = 0.033$ eV. Par contre, s'il s'agit des pièges à électrons, on aura $E_C - E_T = 0.033$ eV soit $E_T - E_V = 1,117$ eV, étant donné que le gap du CIGS idéal est 1,15 eV.

Dans la figure 5.21 et 5.22, on montre les caractéristiques courant-tension pour les différentes valeurs des paramètres avec des pièges donneurs. Ces valeurs correspondent aux pièges du type neutre déjà décrit en début du chapitre. On constate que l'allure des courbes simulées correspondent à celle des courbes expérimentales lorsque que ces défauts sont du type donneur avec $E_C - E_T = 0,033$ eV. Cependant, il est difficile de conclure dans le cas des défauts accepteurs à cause de leur faible influence sur le courant .

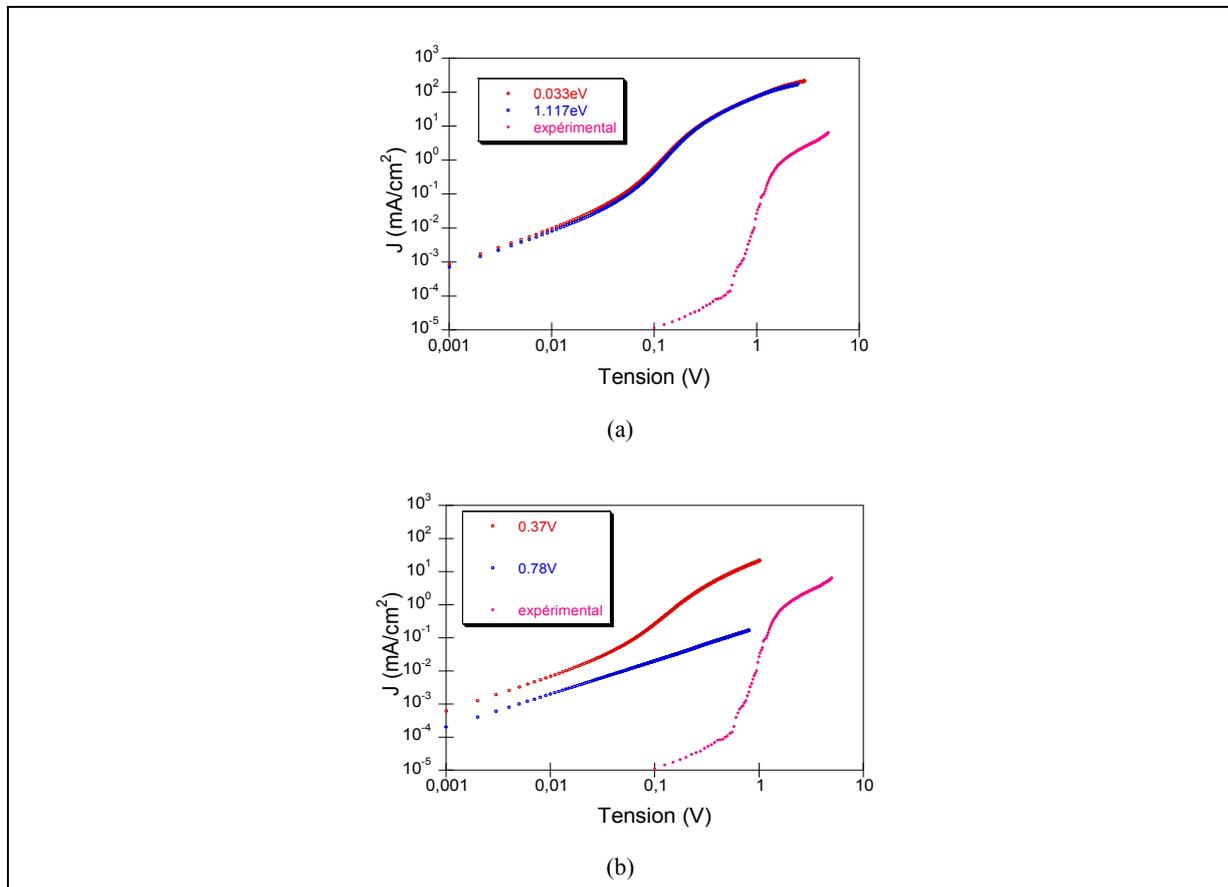
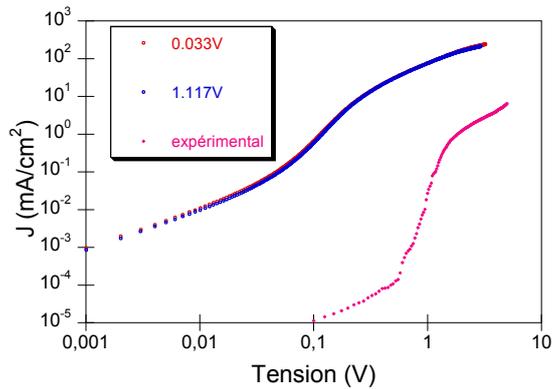
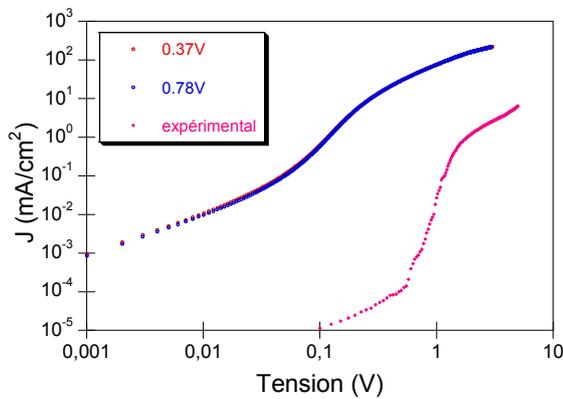


Figure 5.20: Caractéristique $J(V)$ obtenue avec les paramètres de pièges donneurs expérimentaux suivants : $N_T = 4.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma = 1.10 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$. Les énergies d'activation sont : a) $E_T - E_V = 0,033$ eV ou $E_C - E_T = 0,033$ eV ou $E_T - E_V = 1,117$ eV (pièges type A3) , b) $E_T - E_V = 0,37$ eV ou $E_C - E_T = 0,37$ eV ou $E_T - E_V = 0,78$ eV (pièges type B3)



(a)



(b)

Figure 5.21: Caractéristique $J(V)$ obtenue avec les paramètres de pièges accepteurs expérimentaux suivants : $N_T = 4.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma = 1.10^{-22} \text{ cm}^2$. Les énergies d'activation sont : a) $E_T - E_V = 0,033 \text{ eV}$ ou $E_C - E_T = 0,033 \text{ eV}$ ou $E_T - E_V = 1,117 \text{ eV}$ (pièges type A3) , b) $E_T - E_V = 0,37 \text{ eV}$ ou $E_C - E_T = 0,37 \text{ eV}$ ou $E_T - E_V = 0,78 \text{ eV}$ (pièges type B3)

IV. DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous avons modélisé le contact métal-CIGS et simulé l'influence de la présence de différents types de défauts sur la caractéristique courant-tension par le logiciel SCAPS.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux et les projections théoriques en introduisant les paramètres des pièges dans la couche CIGS. Les défauts du type donneur

défavorisent le passage de courant contrairement au cas du type accepteur. Dans cette simulation nous avons aussi montré que, les défauts de type neutre ne présentent pas d'influence notable sur la caractéristique courant-tension.

En effet, lorsqu'un défaut est présent dans le diagramme de bande, quelque soit sa nature (donneur ou accepteur), son influence est renforcée par un positionnement plus profond ou par une densité plus forte. Cependant, une fois que le défaut se positionne à un niveau très proche ou supérieur à 0.8 eV, cette tendance de renforcement s'affaiblit. Nous avons constaté aussi que l'influence est plus nette lorsque la diode fonctionne en faible polarisation.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux sont testés et comparés pour avoir une idée sur l'influence de ces niveaux. Avec les paramètres fixés, nous pouvons voir facilement la variation du niveau de courant lorsqu'un défaut de group B donneur d'énergie 0.33 ou 0.78eV se présente.

V. REFERENCES

- [1] S. Khelifi, *Thèse de doctorat*, Université Abou Bekr-Belkaid-Telemcen, Algérie, 2010. Effect of impurities and defects on performance and degradation of solar cells.
- [2] Z.J.L. Kao, *Thèse de doctorat*, Université Paris Sud-Orsay, France, 2012. Elaboration of ultrathin copper indium gallium di-selenide based solar cells.
- [3] E. Schlenker, V. Mertens, J. Parisi, R. R. Koch, M. Köntges, *Physics Letters A*, 362 (2007) 229–233. Schottky contact analysis of photovoltaic chalcopyrite thin film absorbers.
- [4] D.A. Keszler, J.F. Wager. *Subcontract Report*, NREL/SR-520-44020, (2008). Novel Materials Development for Polycrystalline Thin-Film November 2008 Solar Cells.
- [5] Y. Cho, E. Lee, D.W Kim, S. Ahn, G.Y. Jeong, J. Gwak, J.H. Yun, H. Kim, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 37-40. Influence of shunt conduction on determining the dominant recombination processes in CIGS thin-film solar cells.
- [6] K. Taretto, U. Rau, *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 094523. Numerical simulation of carrier collection and recombination at grain boundaries in CuInGaSe₂ solar cells.
- [7] H. Tecimer, S. Aksu, H. Uslu, Y. Atasoy, E. Bacaksiz, S. Altindal, *Sensors and Actuators A: Physical*, 185 (2012) 73–81. Schottky diode properties of CuInSe₂ films prepared by a two-step growth technique.
- [8] H. Bayhan, A.S. Kavasoglu, *Solar Energy*, 80 (2006) 1160–1164. Study of CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction interface using admittance and impedance spectroscopy.
- [9] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, *Thin Solid Films*, 361-362 (2000) 527-532. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells.
- [10] U. Malm, Acta Universitatis Upsaliensis. *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the faculty of Science and technology* (2008). Modelling and Degradation Characteristics of Thin-film CIGS Solar Cells.
- [11] J. Johansson, *Master's Thesis*, Lunds Universitet, Sverige, 2007. Modelling and optimization of CIGS solar cell modules.
- [12] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, T.Wada, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67 (2001) 209-215. Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/MoSe₂/Mo structure.

- [13] J.T. Heath, J.D. Cohen, W.N. Shafarman, *Thin Solid Films*, 431–432 (2003) 426–430. Distinguishing metastable changes in bulk CIGS defect densities from interface effects.
- [14] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 118–122. Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells.
- [15] A. Benmir, M.S. Aida, *Energy Procedia*, 36 (2013) 618 – 627. Analytical modelling and simulation of CIGS solar cells.
- [16] A. Neemegeer, M. Burgelman, *25th IEEE photovoltaic specialist conference*, Washington, D.C. (1996) 901-904. Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells.
- [17] H. Pauwels, G. Vanhouette, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11 (1978) 649. The influence of interface states and energy barriers on the efficiency of heterojunction solar cells.
- [18] S. Selberherr, *Numerical analysis of semiconductor devices*, Springer-Verlag. Wien, (1984) 150.
- [19] S.M. Sze, *Semiconductor device*, 1981.
- [20] K. Decock, P. Zabierowski, M. Burgelman, *Journal of Applied Physics*, 111 (2012) 043703. Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells.
- [21] K. Decock, S. Khelifi, M. Burgelman, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7481-7484. Modelling multivalent defects in thin film solar cells.
- [22] M. Burgelman, J. Marlein, *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valencia, E, september (2008) 2151-2155, WIP, Monchen. Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS.
- [23] J. Verschraegen, M. Burgelman, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6276-6279. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS.
- [24] S. Degrave, M. Burgelman, P. Nollet, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, May (2003) 487-490. Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3.
- [25] A. Niemegeers, M. Burgelman, *Proceedings of 25nd IEEE Photovol-taic Specialists Conference*, Washington D.C., April (1996) 901-904. Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells.
- [26] W.R. Thurber, R.L. Mattis, Y.M. Liu, *National Bureau of Standards, Electron devices division*, Washington, D.C. (1980). Resistivity-dopant density relationship for phosphorus-doped silicon.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les objectifs de ce travail ont été d'une part d'examiner la possibilité d'obtenir des films minces de CIGS par la technique de dépôt par pulvérisation RF du matériau constituant une cible quaternaire et commercialisée. Ces films minces seront destinés à l'emploi comme matériau actif dans les cellules solaires futurs qui ne font pas l'objet des présentes investigations. Le second objectif de notre étude a été l'application de la technique de la spectroscopie des pièges profonds par la charge à la détermination des défauts dans les films fabriqués. Cette technique a été employée par une équipe spécialiste en électronique des défauts de l'IMN et n'a jamais été exploitée dans l'étude des chalcogénures.

La première partie de l'étude a été consacrée à la fabrication des films minces, réalisés sur le site de La Roche /Yon . Nous avons mis au point des paramètres de dépôt permettant de réaliser des films d'épaisseur variables jusqu'à plusieurs microns. La difficulté principale de cette étape a été l'adaptation de la cible sur les bâtis existants, ce qui explique le choix du produit commercial disponible et adaptable aux caractéristiques de notre ensemble du système d'évaporation. Les films ont été tout d'abord recuits par un protocole standard décrit dans la littérature qui comporte trois étapes : 1. montée en température jusqu'à celle de recuit T_R , 2. maintien de cette température T_R , pendant une durée déterminée, puis 3. refroidissement du film jusqu'à la température ambiante. Le recuit de l'échantillon est effectué dans une atmosphère d'argon. L'analyse des films recuits par ce protocole a montré que les films ont des défauts importants et les caractéristiques physiques ont été aléatoires et ne correspondaient pas toujours à celles des matériaux décrits dans la littérature. Nous avons décidé de modifier ce protocole et des essais ont été réalisés pour améliorer la qualité des composés. Un nouveau protocole à quatre étapes a donné des résultats satisfaisants. Il comporte une phase de refroidissement supplémentaire de T_R à la température $T_{R1}=300^\circ\text{C}$ avant le refroidissement à l'ambiant.

Les films obtenus ont été analysés par les techniques spectroscopiques pour déterminer leur structure électronique ainsi que leur composition. Les analyses de structure des couches minces obtenues par diffraction des rayons X, par spectroscopie Raman et par analyse de l'énergie dispersive ont montré que le protocole standard conduisait à des films de composition mal définie et difficilement contrôlée et le protocole à quatre étapes que nous avons mis en place a permis d'obtenir des films qui présentent des caractéristiques du CIGS sous forme de chalcopyrite. Par contre, la composition globale des films est trouvée différente de celle des composés qui ont été rapportée dans la littérature. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cet écart constaté de composition. Il pourrait provenir de la cible d'origine dont la

composition n'a pas pu être fournie par le fournisseur malgré nos inquisitions. Nous n'avons pas pu non plus nous procurer des cibles pour la remplacer à cause des problèmes de montage de la cible dans le bâti. L'écart en composition de nos films pourrait également à la répartition non uniforme de cristallites formées durant les différentes étapes de recuit. Les analyses en microscopie ont bien montré la formation des aiguilles à la surface de l'échantillon dont la densité diminue de façon notable lorsque le nouveau protocole est appliqué. Il n'est donc pas exclu que certains agrégats puissent être formés dans le film et modifient ainsi la composition du film. Bien que les films obtenus n'aient pas une composition proche des meilleurs films de CIGS, nous les désignerons par CIGS.

L'étape suivante du travail réalisé a été la fabrication des diodes pour les mesures des défauts. Nous avons réalisé des structures du type Métal-CIGS-Métal en utilisant un film de Mo pour l'électrode de base. Puis le film actif est déposé sur cette électrode suivi de l'électrode supérieure. En suivant ce protocole, les diodes obtenues sont de type Schottky comme montré leur caractéristiques courant tension mesurées à température ambiante. Nous avons essayé d'autres métaux pour les deux électrodes mais seule la configuration Mo -CIGS-Métal a permis d'obtenir des diodes électriquement fiables. Nous avons donc testé des diodes ayant l'électrode supérieure de Mo et Al dans cette partie.

Les caractérisations des défauts ont été réalisées par l'emploi de la technique de spectroscopie des pièges profonds par la charge (QDLTS). Les méthodes habituellement employées pour les composés CIGS sont la spectroscopie d'impédance (IS) ou la technique de spectroscopie des pièges profonds (DLTS). La méthode QDLTS est fréquemment employée pour les dispositifs organiques et peut permettre d'accéder aux paramètres de pièges ainsi que leur distribution par des analyses simples et efficaces. Nous l'employons pour la première fois pour la caractérisation des diodes Schottky à base de CIGS. Nous montrons qu'il y a deux groupes de pièges : groupe A contenant ceux ayant une énergie d'activation inférieure à ~ 100 meV et groupe B ceux ayant une énergie supérieure à ~ 100 meV. Le groupe A contient au moins un centre de pièges proche de l'interface CIGS/Mo justifié par leur absence dans les diodes Mo/CIGS :Al. La nature des autres niveaux de pièges n'ont pas pu être identifiée de façon formelle bien que leur énergie d'activation soit similaire à celle trouvée et identifiée par d'autres équipes. Finalement, l'effet de l'électrode sur la formation des pièges a été mis en évidence par la comparaison des densités de pièges et les caractéristiques courant-tension dans les diodes Schottky.

Ce travail a été initié pour tenter de mettre au point une méthode d'obtention des films CIGS efficace et de caractériser les défauts dans ces films, qui reste un sujet important pour

améliorer les performances des cellules solaires mais souvent controversé. Pour le premier objectif, une méthode de dépôt a été appliquée donnant des résultats corrects mais les films n'ont pas une composition conforme à celle des meilleurs CIGS. Des améliorations dans les réalisations seront nécessaires notamment des bûtes mieux adaptés aux cibles de matériaux disponibles sur le marché et un système de régulation thermique permettant de recuit *in-situ* serait indispensable pour un contrôle strict des conditions de mise en température de l'échantillon. Pour le deuxième objectif, les mesures réalisées et les résultats obtenus ont montré que la méthode QDLTS est adaptée pour la détermination des pièges dans les films CIGS. Il sera cependant intéressant de pouvoir étendre ces mesures aux diodes de Schottky avec davantage de configurations (métaux pour l'électrode inférieure, supérieure, couche tampon) pour identifier de façon formelle les pièges et leur localisation. Ensuite, on pourra envisager avec confiance certaine l'étude des pièges avec des structures multicouches qui constituent les cellules solaires dont les résultats pourront être exploités pour comprendre et améliorer les performances de ces dispositifs.

Résumé : Dans ce travail, nous nous intéressons aux défauts qui peuvent exister dans les couches minces de CIGS préparés par pulvérisation RF à partir d'une cible quaternaire. Pour réaliser les dispositifs, nous avons mis au point un protocole de dépôt à quatre étapes qui a permis d'obtenir des films minces de façon fiable. Malgré une disproportion des atomes dans le dépôt original, les analyses spectroscopiques montrent que les caractéristiques correspondent aux CuInGaSe_2 sous forme de chalcopyrite. Ensuite, nous avons déterminé les caractéristiques courant-tension. Nous mesurons les paramètres des pièges dans les diodes par la spectroscopie des pièges profonds par la charge. Nous mettons en évidence les deux groupes de piège dans le composé ceux peu profonds ($E_T < 100\text{meV}$) et ceux profonds ($> 100\text{meV}$) Nous montrons également que ces pièges sont sensibles à la nature de l'interface composé/électrode et que la nature et la densité de pièges sont affectées par la nature du métal employé au contact Schottky.

Mot clé : CuInGaSe_2 , pulvérisation, couche mince, recuit, caractérisation électrique, Q-DLTS, courant-tension, simulation.

Abstract: In this work, we have focused on defects that can be formed in the film of CIGS obtained by RF sputtering of a quaternary target. For fabrication of diodes, we have set up a four step protocol to deposit reproducible composite thin films. We found that the film composition is different from that of the best absorber layer, but the spectroscopic analyses performed on the obtained films showed that their characteristics matched those of chalcopyrite in CIGS. We have determined the electrical characteristics of Schottky diodes using CIGS as an active layer by current-voltage measurements. We determined the trap parameters of the devices making use of the charge based deep level transient spectroscopy. Two trap groups have been identified: shallow trap group with activation energy ($< 100\text{meV}$) and deep trap group ($> 100\text{meV}$). The trap density is sensitive to the nature of the interfacial regions between the compound and the electrode showing that the Schottky contact impacts strongly on defect formations.

Key words:

CuInGaSe_2 , sputtering, thin films, annealing, electrical characterization, Q-DLTS, current-tension, simulation.