

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MATIÈRE, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2013

Cellules solaires en couches minces à base de jonctions
Cu(In,Ga)Se₂/sulfure d'indium co-évaporé :
Influence des interfaces sur les performances
photovoltaïques

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences des matériaux
Spécialité : Composant pour l'électronique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Christopher LAURENCIC

Le 28 Juin 2013, devant le jury ci-dessous

Président	M. Pere ROCA I CABARROCAS, <i>Directeur de recherche, CNRS, École Polytechnique</i>
Rapporteurs	Mme. Negar NAGHAVI, <i>Chargé de recherche, CNRS, IRDEP</i> M. Philippe PAREIGE, <i>Professeur, Université de Rouen</i>
Examineurs	M. Daniel BELLET, <i>Professeur, Grenoble INP</i> M. Samuel GALL, <i>Docteur, CEA-INES</i> M. John KESSLER, <i>Professeur, Université de Nantes</i> M. Nicolas BARREAU, <i>Maître de conférences, Université de Nantes</i> M. Ludovic ARZEL, <i>Maître de conférences, Université de Nantes</i>

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

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MATIÈRE, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2013

Cellules solaires en couches minces à base de jonctions
Cu(In,Ga)Se₂/sulfure d'indium co-évaporé :
Influence des interfaces sur les performances
photovoltaïques

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences des matériaux
Spécialité : Composant pour l'électronique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Christopher LAURENCIC

Le 28 Juin 2013, devant le jury ci-dessous

Président	M. Pere ROCA I CABARROCAS, <i>Directeur de recherche, CNRS, École Polytechnique</i>
Rapporteurs	Mme. Negar NAGHAVI, <i>Chargé de recherche, CNRS, IRDEP</i> M. Philippe PAREIGE, <i>Professeur, Université de Rouen</i>
Examineurs	M. Daniel BELLET, <i>Professeur, Grenoble INP</i> M. Samuel GALL, <i>Docteur, CEA-INES</i> M. John KESSLER, <i>Professeur, Université de Nantes</i> M. Nicolas BARREAU, <i>Maître de conférence, Université de Nantes</i> M. Ludovic ARZEL, <i>Maître de conférence, Université de Nantes</i>

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

Remerciements

Une thèse est un moment privilégié et important dans la vie d'un scientifique, et dans mon cas, que cette période aura été importante et source de changements ! Evidemment, c'est un travail qui ne se fait pas seul, et j'ai donc nombre de personnes à remercier, ce à quoi je vais m'atteler ici.

Tout d'abord, et j'ai presque envie de dire chronologiquement, je tiens à remercier John Kessler, pour sa passion communicative. Nos discussions, sur des sujets dépassant largement la direction scientifique, resteront des moments privilégiés dans ma mémoire ; et ce projet de voyage en moto, bien qu'il soit resté à l'état de projet, reste une idée que j'ai trouvée très intéressante.

Ensuite, mes remerciements vont à Nicolas Barreau, qui lui aussi m'a bien plus apporté encadrement déjà plus que conséquent. Merci d'avoir eu l'expérience suffisante pour partager ma Soufre-ance de travailler sur les couches tampons alternatives, pour les idées foisonnantes que tu sais très bien faire partager, et pour savoir faire sortir si facilement une conclusion du chaos sous la forme duquel apparaissent les résultats. Merci aussi pour la cave et Maxime LeForestier, tout cela n'aurait sûrement pas eu la même saveur sans lui.

Merci aussi à Ludovic Arzel. Comment pourrais-je oublier ces journées passées dans l'obscurité dans la salle Raman, l'apport indéniable que tu as eu lors de l'exploitation de ces résultats. Et bien sur je te remercie aussi pour avoir plus ou moins les mêmes goûts que moi, bien que tu n'oses pas l'avouer.

Je voudrais aussi remercier Lionel Assman, qui a toujours été disponible et de bonne volonté lors du moindre problème technique, et Sylvie Harel, ne serait-ce que pour avoir monter le Master 2 qui m'a permis d'arriver jusqu'ici.

Comment ne pas envoyer le plus grand de tous les mercis à la fine équipe dont j'ai fait partie en entrant dans ce laboratoire ? Les membres ont tourné au cours des années, mais j'aime à croire que nous sommes toujours un groupe.

Donc merci à François Couzinié-Devy, pour être comme moi, pour lui aussi avoir travaillé sur ces couches incompréhensibles, pour ce voyage inoubliable au fond de la forêt Nord-Américaine, et pour ne pas avoir paniqué quand de curieux symptômes ont commencé à faire leur apparition.

Merci à Thomas Painchaud pour être plus sensible et plus impliqué qu'il ne le laisse paraître, pour la couinche (il n'est pas le seul pour ça, il faut être 4 même si ce n'est pas toujours facile à trouver !). J'espère que si tu déménages tu auras moins de problèmes avec les petites bêtes !

Merci à Matthieu Tomassini, pour avoir poussé l'amour du sport jusqu'à accepter de venir m'affronter ! Et pas merci pour m'avoir montré à quel point j'étais en mauvaise forme lors de ce trek en Corse, moment qui reste lui aussi inoubliable. Merci à vous 3 pour tout.

D'autres remerciements vont à Hakim Marko, qui a fini par découvrir la voie divine du cochon, à Pascale Bommersbach, à qui je souhaite plein de bonnes choses pour sa vie future avec son petit bout de chou, à Edouard Léonard dont j'ai eu la chance d'écouter le violon, à Thomas Lepetit dont tout le monde connaît le son de la guitare, à Marie Buffière pour ces polkas endiablées, et à Pablo Reyes, que j'aimerais recroiser un jour.

Je souhaiterais aussi remercier Pere Roca I Cabbarocas pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, Negar Naghavi et Philippe Pareige pour l'avoir rapportée, ainsi que Daniel Bellet et

Samuel GALL pour y avoir participé. Merci pour toutes vos suggestions qui ont permis d'obtenir le présent mémoire, et encore désolé du nombre de fautes bêtes ayant échappé à mon attention.

Cette page ne serait pas complète sans remerciements spéciaux pour mon père, Serge Laurencic, qui reste mon soutien le plus inébranlable, et qui a bien plus contribué à cet accomplissement qu'il ne le soupçonne lui-même. Merci aussi à tous mes amis, spécialement ceux qui sont venus assister à ma soutenance, donc merci Tybo, Christophe, David, Anne, Gnome, Seub et tous les autres.

Ces années ont été une source infinie de découvertes pour moi, et je n'oublierais jamais cette période de ma vie. Merci encore une fois à tous, et à bientôt.

Table des matières :

Introduction Générale	- 1 -
Chapitre I : État de l'art	- 5 -
A. Cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	- 7 -
A.1 : Principe des cellules solaires	- 7 -
A.2 : Empilement standard d'une photopile à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	- 7 -
A.3 : Le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	- 10 -
A.3.a : Propriétés structurales	- 10 -
A.3.b : Propriétés optiques	- 12 -
A.3.c : Propriétés électriques	- 13 -
A.4 : Structure de bande	- 14 -
A.4.a : Jonction p-n	- 14 -
A.4.b : Diagramme de bande du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	- 16 -
A.4.c : Surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	- 17 -
A.4.d : Discontinuité de bande	- 18 -
A.4.e : Ancrage du niveau de Fermi	- 21 -
B. : Sodium et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	- 21 -
B.1 : Origine du sodium	- 22 -
B.2 : Place du sodium dans la structure $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	- 24 -
B.3 : Influence du sodium sur les propriétés du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	- 26 -
C. Couches Tampon	- 27 -
C.1 : Couches tampon alternatives	- 28 -
C.2 : Couches tampon alternatives à base d' In_2S_3	- 30 -
C.2.a : Propriétés des monocristaux	- 30 -
C.2.b : Propriétés en couches minces	- 32 -
C.2.c : Introduction d'éléments tiers	- 34 -
D. Conclusions	- 35 -
Chapitre II : Méthodes expérimentales	- 37 -
A : Techniques de dépôts	- 39 -
A.1 : Dépôt de l'absorbeur par co-évaporation	- 39 -
A.3 : Dépôt des couches tampon In_2S_3 co-évaporées	- 43 -

B : Diffraction des rayons X	- 46 -
B.1 : Principe	- 46 -
B.2 : Orientation préférentielle	- 49 -
B.3 : Influence du sodium sur le diagramme de rayons X	- 51 -
C : Spectroscopie Raman appliquée à l'étude des échantillons de structure CIGSe/In ₂ S ₃	- 52 -
C.1 : Principe	- 52 -
C.2 : Modes de vibrations des différents matériaux utilisés	- 54 -
C.3 Ajustement des spectres	- 55 -
D. Mesures opto-électriques	- 57 -
D.1 : Caractéristiques courant-tension	- 57 -
D.2 : Caractéristiques courant-tension en fonction de la température (J(V,T)).	- 61 -
D.3 : Rendement quantique	- 63 -
E : Conclusions	- 64 -
Chapitre III : Influence de la température du substrat lors du dépôt et de l'épaisseur du dépôt	- 65 -
A. Analyses de structure et de composition	- 67 -
A.1 : Influence de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon	- 67 -
A.1.a : Introduction de cuivre dans l'In ₂ S ₃	- 68 -
A.1.b : Analyse par diffraction des rayons X	- 75 -
A.1.c : Analyse par spectroscopie Raman	- 76 -
A.2 : Influence de l'épaisseur du dépôt	- 79 -
A.2.a : Analyse par diffraction des rayons X	- 80 -
A.2.b : Analyse par spectroscopie Raman	- 81 -
B: Mesures opto-électriques	- 83 -
B.1 : Influence de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon sur les propriétés opto-électriques des dispositifs	- 83 -
B.2 : Influence de l'épaisseur de la couche tampon sur les performances électriques	- 86 -
C : Conclusions	- 89 -
Chapitre IV : Interface In ₂ S ₃ /i-ZnO	- 91 -
A : Importance de l'interface In ₂ S ₃ /i-ZnO	- 93 -
A.1 : Spectroscopie Raman	- 95 -
A.2 : XPS de la surface de la couche tampon	- 96 -
B : Influence du contact arrière de molybdène sur les propriétés structurales et de composition	- 99 -
B.1 : Analyses par DRX	- 99 -

B.2 : Analyse par spectroscopie Raman	- 101 -
C: Caractérisations électriques	- 102 -
C.1 : Rinçage de la surface de la couche tampon	- 102 -
C.2 : Importance du i-ZnO	- 104 -
C.3 : Influence du contact arrière de molybdène sur les performances électriques des dispositifs	- 108 -
D. Ingénierie de l'interface In ₂ S ₃ /i-ZnO	- 111 -
D.1 : Influence de l'épaisseur du i-ZnO sur les performances des cellules	- 111 -
D.2 : Influence de l'introduction d'oxygène pendant le dépôt du contact avant de i-ZnO	- 112 -
D.3 : Vieillissement de l'absorbeur	- 114 -
D.4 : Vieillissement accéléré	- 116 -
D.4.a : Traitement à l'eau et sodium	- 116 -
D.4.b : Influence du vieillissement accéléré	- 117 -
D.4.c : Mesures de J(V) en température	- 119 -
D.4.d : Vieillissement et CdS	- 120 -
E. Conclusions	- 122 -
 Chapitre V : Bilan des expériences et proposition d'un nouveau modèle	 - 125 -
 A : Bilan des expériences menées	 - 127 -
B : Modèle p-i-n	- 129 -
B.1 : Distance entre le Cu(In,Ga)Se ₂ et le i-ZnO	- 130 -
B.2 : Position du niveau de Fermi à l'interface PI/i-ZnO	- 131 -
B.3 : Position du niveau de Fermi à l'interface CIGSe/PI	- 132 -
B.4 : Combinaison de plusieurs effets	- 133 -
C : Simulation du comportement opto-électronique de cellules avec une structure p-i-n	- 133 -
C.1 : Simulation de la variation de l'épaisseur de la PI	- 135 -
C.2 : Influence des défauts sur les performances photovoltaïques	- 137 -
C.3 Dopage de l'absorbeur	- 138 -
D. Discussion	- 140 -
E : Conclusions	- 142 -
 Conclusion Générale et Perspectives	 - 143 -
 Références	 - 147 -
 Annexe	 156

Introduction Générale

Dans le monde actuel il apparaît comme une évidence que l'énergie photovoltaïque jouera un rôle important dans le mix énergétique du futur. L'abondance de sommets et d'études (GIEC, Conférence de Copenhague, Grenelle de l'environnement) annonçant le danger de l'utilisation des énergies fossiles et les efforts politiques mis en place pour promouvoir toutes les énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire, ne devraient laisser aucun doute à ce sujet. Outre cet aspect de substitution d'une énergie existante mais non souhaitable, il est du devoir des sociétés ayant profité pendant longtemps de la manne énergétique que représentent les énergies fossiles de proposer aux sociétés émergentes, et beaucoup plus peuplées, des solutions différentes, propres mais à coûts semblables pour ne pas suivre ce modèle de développement. Il est donc très important de travailler dès aujourd'hui à l'élaboration de ces sources d'énergie, ce qui explique l'effort constant de recherche dans le domaine du photovoltaïque.

Les cellules solaires à base de monojonctions les plus performantes à ce jour sont à base de silicium cristallin. La purification de cet élément implique des procédés très énergivores. Les cellules solaires en couches minces impliquent l'utilisation d'une quantité de matière moindre (quelques micromètres au lieu des 160 μm du silicium, surtout en considérant les pertes de matière ayant lieu lors du tirage du lingot et de la coupe des *wafers*) et des procédés permettant un temps de retour énergétique plus court [Luque] [Hegedus]. Parmi les cellules solaires en couches minces existantes, celles qui permettent d'obtenir les meilleurs rendements aujourd'hui sont à base de Cu(In,Ga)Se_2 [Jackson]. Ce sont ces photopiles qui seront au centre de ce document.

Le projet AmiCIS (Adaptation du contact arrière de molybdène et des interfaces pour les photopiles à base de jonctions CIS/couches tampon alternatives), à l'origine de cette thèse, a été mis en place par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) au sein d'un programme de recherche, relatif à la diminution de la consommation énergétique des bâtiments, appelé HABISOL (Habitat Intelligent et solaire). Parmi les trois axes de ce programme, le projet AmiCIS s'inscrit dans celui concernant l'intégration des énergies renouvelables. Plusieurs partenaires y participent : l'IRDEP (Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque, UMR 7174), le GPM (Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634), la société 44Solar, SARL et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN, UMR 6502). L'IMN a donc lancé deux thèses pour ce projet. La première, soutenue par M. Tomassini, porte sur la synthèse de couches minces de

molybdène et leur application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 co-évaporé. La deuxième, présentée dans ce document, porte sur l'influence des interfaces au sein des jonctions Cu(In,Ga)Se_2 /sulfure d'indium co-évaporé.

Le sulfure d'indium (In_2S_3) est, avec le sulfure de zinc, un des deux candidats les plus prometteurs en vue de la substitution de la couche tampon de CdS. Celle-ci est aujourd'hui la plus utilisée et celle permettant d'obtenir les plus hauts rendements. Mais l'utilisation de cadmium, qui est un métal lourd nocif pour la santé, pose problème et justifie l'effort de recherche actuel pour son remplacement. La thèse présentée ici a pour objectif d'étudier les interfaces créées au sein des jonctions $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ (i.e. $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ et $\text{In}_2\text{S}_3/i\text{-ZnO}$) et de discuter de leurs influences sur les performances photovoltaïques des dispositifs obtenus.

Le chapitre I est consacré à de rapides rappels sur l'état de l'art concernant les dispositifs étudiés. Il y est question de la structure standard des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 co-évaporé et des propriétés de chaque couche les constituant. Les avantages que procure une couche tampon de CdS et les raisons qui poussent la communauté scientifique à chercher sa substitution sont aussi discutés. Enfin ce chapitre finit sur les propriétés de la couche tampon de sulfure d'indium, spécialement en couches minces où il existe une grande variation de ses propriétés en fonction de la technique de dépôt utilisée.

Le chapitre II présente les différentes méthodes expérimentales utilisées. Dans un premier temps les techniques de dépôt utilisées lors du travail relaté dans ce document. Ensuite sont détaillées les techniques d'analyse lorsqu'elles sont appliquées aux matériaux qui sont au cœur de cette étude. Il y est question de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman pour les analyses compositionnelles, puis des mesures électriques : $J(V)$, $J(V,T)$ et $QE(\lambda)$.

Le chapitre III traite de l'étude de deux paramètres du dépôt de la couche tampon à base de sulfure d'indium : la température de substrat lors du dépôt de cette couche et son épaisseur. Les résultats obtenus sont enfin confrontés aux modèles préexistants dans la littérature.

Le chapitre IV est concentré sur l'étude de l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/i\text{-ZnO}$ qui a montré une importance particulière dans les performances des dispositifs étudiés dans ce travail. Des analyses de surface de la couche tampon vont mettre en évidence la présence de défauts électriquement actifs à l'interface

$\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$. Des expériences, se basant sur l'élimination de ces défauts, les propriétés du contact avant et le traitement de l'absorbeur, vont être mise en place de manière à contourner ce problème.

Enfin dans le chapitre V, un bilan des résultats est présenté, et devant l'impossibilité pour les modèles existants d'expliquer l'intégralité des résultats, un nouveau modèle de fonctionnement des jonctions $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ est détaillé et présenté.

Chapitre I :

État de l'art

Dans ce chapitre seront présentées les notions de base qui permettent d'appréhender la suite de l'étude. Dans la première partie la structure standard des cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se_2 sera présentée, en se concentrant sur la composition et les propriétés de chaque couche formant l'empilement. La deuxième partie traitera de la structure électronique de ces dispositifs, en insistant sur la forme du diagramme de bande et les notions qui permettent de la comprendre. Enfin la dernière partie traitera des couches tampon, d'abord celle à base de CdS qui est la plus utilisée dans la communauté actuellement, pour ensuite voir les raisons des efforts qui sont mis en œuvre dans le but de la remplacer, et enfin se concentrer sur l' In_2S_3 , qui est l'alternative envisagée et étudiée dans ce travail.

A. Cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se_2

A.1 : Principe des cellules solaires

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel [Becquerel]. Cet effet est à la base de la création de photopiles, qui convertissent l'énergie de la lumière solaire en énergie électrique. La structure moderne de ces dispositifs date de 1954. Il s'agissait alors d'une jonction p-n diffusée dans un cristal de silicium, obtenant un rendement de 6% [Chapin]. Avec le temps et le progrès technologique, la structure de ces photopiles a évolué autant que les rendements.

Les cellules les plus répandues sont les cellules solaires à base silicium cristallin, dont les rendements atteignent 24,7% [Green]. Elles sont basées sur une jonction p-n. Le silicium dopé au bore est le semi-conducteur de type p, la partie n étant obtenue par diffusion de phosphore à sa surface. La largeur de bande interdite de ces matériaux est adéquate pour l'énergie solaire et permet de l'absorber afin de créer des paires électrons-trous. La jonction a ensuite le rôle de séparer et d'extraire ces charges afin d'obtenir de l'énergie électrique [Green 2] [Ricaud]. Les deux matériaux impliqués ici étant de même nature (du silicium), cette jonction est donc appelée homojonction. Le principe des cellules solaires à base de couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 (qui peut être noté CIGSe) est le même, si ce n'est que les deux matériaux impliqués dans la création de la jonction p-n sont différents, ce qui est appelé hétérojonction.

A.2 : Empilement standard d'une photopile à base de Cu(In,Ga)Se_2

Une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est une succession de couches de matériaux aux propriétés et structures différentes, permettant une hétérojonction p-n. La figure 1.1 présente l'empilement standard utilisé pour ces dispositifs.

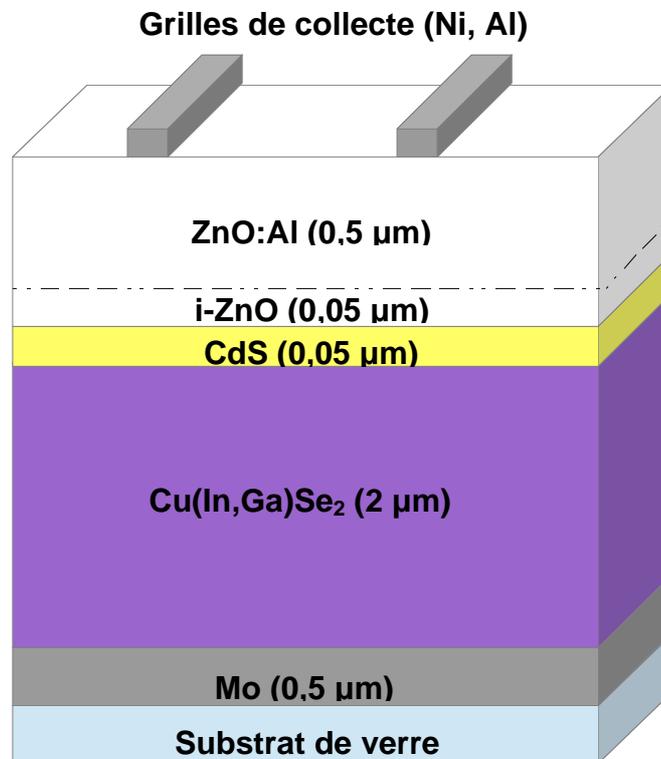


Figure 1.1 : Structure Verre/Mo/CIGSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/grilles

Les photons incidents sont absorbés dans le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, qui sera aussi appelé absorbeur, et créent des paires électron-trou. Ces porteurs sont ensuite séparés par le champ électrique existant au niveau de la jonction p-n et collecté par les contacts avant et arrière, pour pouvoir générer du courant. Le paragraphe suivant consiste en une description rapide des propriétés de composition et électrique de chaque couche

- Substrat de verre :

Disponible et peu coûteux, le verre sodo-calcique est le substrat utilisé de manière standard. Le coefficient d'expansion thermique de ce verre est adapté au $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Sa faible rugosité à courte échelle et sa bonne tenue aux températures de dépôts utilisées sont autant d'atouts à son utilisation.

- Molybdène

Une couche métallique est utilisée en tant que contact arrière, afin de collecter les porteurs photogénérés. Ce métal est utilisé pour sa tenue chimique sous atmosphère de sélénium à hautes températures. Il forme avec le Cu(In,Ga)Se_2 un contact ohmique dû à la formation d'une fine couche de MoSe_2 à l'interface Mo/CIGSe [Nishiwaki] [Assmann]. Le dépôt de molybdène, dont l'épaisseur varie de 0,3 à 1 μm , est réalisé par pulvérisation cathodique.

- Cu(In,Ga)Se_2

Il s'agit de l'absorbeur, la partie p de la jonction p-n. Le Cu(In,Ga)Se_2 est un matériau polycristallin déposé à une épaisseur d'environ 2 μm , suffisante pour absorber la plus grande partie du rayonnement solaire incident d'énergie suffisante. Ses propriétés sont plus largement discutées dans la partie I.A.3.

- Couche Tampon

Pour des raisons d'accord de bande qui seront discutées au I.A.4, une couche tampon est généralement déposée. De manière standard il s'agit de sulfure de cadmium (CdS), déposé par bain chimique (CBD), ayant une épaisseur d'environ 50 nm. La valeur de bande interdite du CBD- CdS est de 2,4 eV et sa conductivité est de type n, avec une densité de porteurs de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} [Ozsán].

- Contact avant

Le contact avant, comme le contact arrière, doit assurer la collecte des porteurs. Il doit donc être aussi conducteur que possible. Mais sa position en surface de l'empilement l'oblige également à être aussi transparent que possible, dans la gamme de longueurs d'ondes utiles pour ne pas absorber la lumière avant parvenir aux couches inférieures. Ces deux propriétés sont généralement difficiles à obtenir en même temps. Les matériaux les plus utilisés pour remplir ce rôle sont des oxydes transparents conducteurs, tels que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) ou l'oxyde d'indium et d'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO).

Dans cette étude le contact avant standard qui sera utilisé est constitué d'une couche de ZnO non dopé (i-ZnO), donc résistive, d'environ 50 nm, suivie d'une couche de ZnO:Al d'environ 300 nm. Le rôle du i-ZnO est encore en débat dans la communauté ; il aurait un rôle dans la diminution des courants de fuite au niveau de la jonction [Rau]. Le ZnO a une valeur de bande interdite de 3,3 eV. Le dopage du ZnO:Al est de type n^+ , de l'ordre de $3.10^{20} \text{ e}^-/\text{cm}^3$. L'appellation i-ZnO (pour ZnO intrinsèque) est abusive dans le sens où ce matériau a une conductivité de type n, de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} [Huang].

A.3 : Le Cu(In,Ga)Se₂

Le Cu(In,Ga)Se₂ est l'absorbeur, le matériau qui crée les paires électrons-trou, donc l'élément au cœur des propriétés des couches minces à base de Cu(In,Ga)Se₂. Cette partie traite de ses propriétés.

A.3.a : Propriétés structurales

Le CuInSe₂ est un ternaire qui cristallise dans la structure chalcopyrite (figure 1.2), et qui tire son nom de la chalcopyrite minérale CuFeS₂. La structure cristallographique chalcopyrite est tétragonale, de groupe d'espace I-42d et ses paramètres de maille valent $a = 5,76 \text{ \AA}$ et $c = 11,59 \text{ \AA}$ dans le cas du CuInSe₂ [Paszkwicz]. Elle est obtenue à partir de la structure sphalérite (ZnS), avec une différenciation des cuivres et des indiums dans les sites du zinc. L'ajout de gallium, qui se substitue alors à l'indium dans la structure, permet d'obtenir le Cu(In,Ga)Se₂. Cela entraîne une diminution du paramètre de maille, le gallium étant un atome plus petit que l'indium, ainsi que d'autres effets plus complexes tels que la modification des énergies de formations des défauts cristallins [Wei].

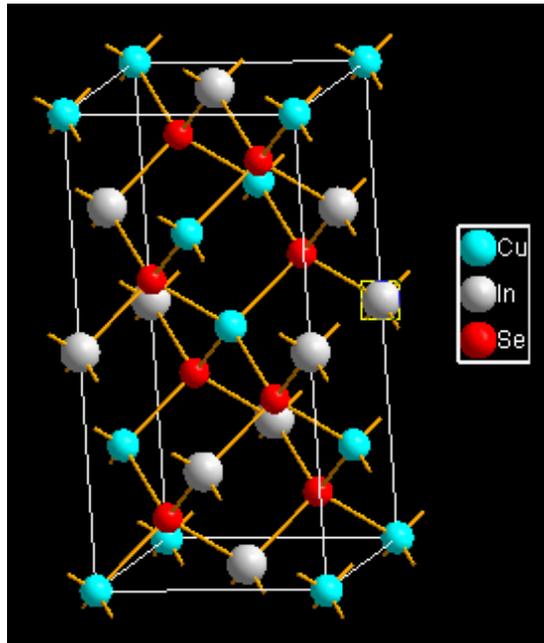


Figure 1.2 : Structure cristalline du CuInSe_2

Le CuInSe_2 n'est pas le seul composé stable du système Cu-In-Se. La figure 1.3 présente le diagramme ternaire Cu-In-Se ainsi que le diagramme pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$, qui facilite la représentation des zones d'existence des différentes phases. Le diagramme pseudo-binaire est issu du diagramme ternaire. En réalisant la coupe isopléthique entre le $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ sur le diagramme ternaire, une droite sur laquelle peuvent être représentées toutes les compositions intermédiaires entre ces deux composés est obtenue. En ajoutant une nouvelle dimension sur cette droite, la température, le diagramme pseudo-binaire peut alors être représenté. La phase chalcopyrite est ici notée α .

Il existe une tolérance en composition pour la phase chalcopyrite du CuInSe_2 , notamment pour les températures supérieures à $550\text{ }^\circ\text{C}$, et jusqu'à $780\text{ }^\circ\text{C}$. Il est à noter aussi que ce composé n'est monophasé que pour des compositions inférieures à la stœchiométrie $1/1/2$ ($\text{Cu}_1\text{In}_1\text{Se}_2$), soit déficitaires en cuivre. Lorsque le taux de cuivre dépasse cette stœchiométrie, la phase Cu_2Se se forme.

Si la teneur en cuivre est plus faible que la stœchiométrie $1/1/2$, un autre composé, noté β dans le diagramme, se forme. Ce composé β de formule CuIn_3Se_5 a une structure proche de celle de la chalcopyrite, avec une disposition régulière de lacunes de cuivre (V_{Cu}) et des atomes d'indium en

antisite de cuivre (In_{Cu}). Il est souvent appelé OVC (*Ordered Vacancy Compound*) ou ODC (*Ordered Defect Compound*).

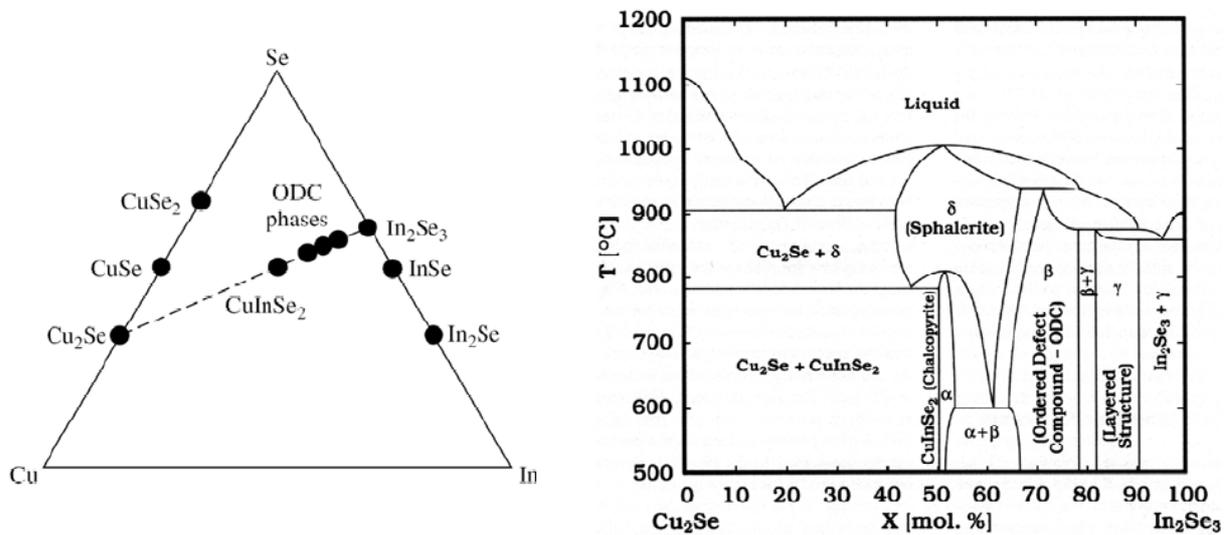


Figure 1.3: Diagramme ternaire du système cuivre-indium-sélénium et diagramme de phase pseudo binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [Palatnik].

La phase γ correspond à un composé encore plus déficitaire en cuivre, le CuIn_5Se_8 , et la phase δ est une structure sphalérite, obtenue à hautes températures, où les atomes de cuivre et d'indium sont répartis aléatoirement.

A.3.b : Propriétés optiques

Le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est un semi-conducteur I-III-VI₂ à bande interdite de nature directe. Son coefficient d'absorption est élevé, supérieure à 10^5 cm^{-1} pour des photons d'énergie supérieure ou égale à 1,02 eV dans le cas du CuInSe_2 . Une épaisseur de 1 à 2 μm est ainsi suffisante pour absorber la quasi totalité du spectre AM 1.5, exception faite des photons dont l'énergie est inférieure à la valeur de la bande interdite [Kazmerski]. En l'absence de gallium, la largeur de bande interdite du CuInSe_2 est de 1,02 eV. Elle augmente avec l'introduction de gallium jusqu'à atteindre la valeur maximale de 1,65 eV pour le CuGaSe_2 . L'évolution n'est pas linéaire et peut être décrite par l'équation suivante [Alonso] :

$$E = 1,02 + 0,67 \cdot x - b \cdot x \cdot (1 - x) \quad (\text{éq.1})$$

où b est une constante optique dont les valeurs reportées dans la littérature varient entre 0,11 et 0,24, et x le taux de gallium, défini comme étant le rapport de la concentration en gallium sur la concentration en éléments III : $x = \frac{[Ga]}{[In] + [Ga]}$.

Cette valeur de bande interdite est d'importance dans le cas des cellules solaires. Sur la figure 1.4 est présentée la courbe des rendements calculés pour une monojonction idéale sous éclaircissement AM 1.5 en fonction de la largeur de bande interdite [Alharbi], ce qui représente le rendement maximum qu'on puisse atteindre, selon les hypothèses utilisées dans ce calcul, pour une cellule avec une monojonction [Shockley]. La valeur de bande interdite idéale pour obtenir les meilleurs rendements se situe donc entre 1,2 et 1,4 eV. Dans la pratique, pour le Cu(In,Ga)Se_2 , les records actuels sont établis avec des dispositifs ayant une bande interdite autour de 1,2 eV, correspondant à un taux de gallium autour de 30% [Jackson], principalement pour des raisons de qualité des matériaux et/ou jonction.

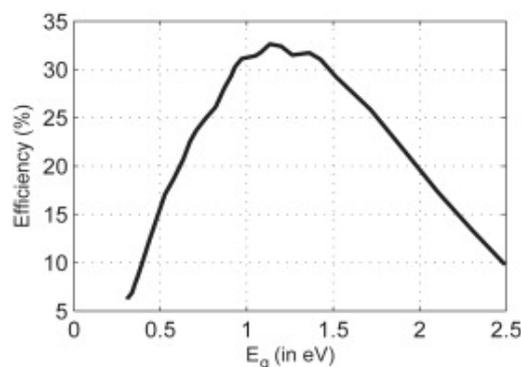


Figure 1.4 : Efficacité théorique maximale d'une jonction p-n en fonction de la valeur de bande interdite du matériau [Alharbi]

A.3.c : Propriétés électriques

Le Cu(In,Ga)Se_2 utilisé dans les dispositifs photovoltaïques est un semi-conducteur de type p, dont la concentration de porteurs est de l'ordre de $5 \cdot 10^{16} \cdot \text{cm}^{-3}$. Il est spontanément dopé p, c'est-à-dire que son dopage ne vient pas uniquement de l'ajout d'un élément particulier au sein de la structure, mais aussi des défauts cristallographiques qui résultent de sa formation. La valeur de ce dopage dépend donc des conditions de dépôts et de la composition du matériau [Rau 2].

Lorsque la teneur en cuivre, notée y ($y = \frac{[Cu]}{[In]+[Ga]}$) est supérieure à 1, le matériau est alors excédentaire en cuivre par rapport à la stœchiométrie 1/1/2. Une phase secondaire de Cu_2Se se forme, comme attendu d'après le diagramme de phase (figure 1.3). Cette phase secondaire est de type p dégénéré et provoque des courts-circuits empêchant le fonctionnement des cellules photovoltaïques. C'est pour cette raison que le matériau se doit d'être toujours légèrement déficitaire en cuivre par rapport à la stœchiométrie 1/1/2.

Lorsque la valeur de y diminue, typiquement pour des valeurs de l'ordre de $0,85 < y < 0,95$, la phase Cu_2Se n'est pas formée, mais des défauts cristallins apparaissent. Des lacunes de cuivre, notées V_{Cu}^- , mais aussi des atomes d'indium en site de cuivre, notés In_{Cu}^{++} , sont formés dans la structure $Cu(In,Ga)Se_2$. Ce sont ces défauts intrinsèques qui assurent une densité de porteurs de l'ordre de $10^{16}.cm^{-3}$. Les V_{Cu}^- ayant une énergie de formation faible, de leur plus grande concentration résulterait un dopage de type p. La formation de défauts complexes de type $(2V_{Cu}^-, In_{Cu}^{++})$, électriquement neutres, empêcherait l'augmentation du caractère p du matériau avec la diminution de y , et autoriserait la tolérance en composition du matériau [Zhang].

D'autres paramètres influent sur la valeur de ce dopage, comme l'augmentation de la teneur en gallium qui a tendance à le faire augmenter [Rockett] ou l'abondance de lacunes de sélénium (V_{Se}^{++}), qui peut même amener à une inversion de type [Noufi] [Tell] selon les conditions de dépôt

A.4 : Structure de bande

A.4.a : Jonction p-n

Comme il a été présenté précédemment, le $Cu(In,Ga)Se_2$ est un semi-conducteur de type p, qui va former une jonction de type p-n avec l'ensemble couche tampon/i-ZnO/ZnO:Al. Lorsqu'un semi-conducteur est non dopé (semi-conducteur intrinsèque) son niveau de Fermi, c'est-à-dire la position en énergie où la répartition des électrons est égale à 0,5, est définie par :

$$E_{FI} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B \cdot T}{2} \times \text{Log} \frac{N_V}{N_C} \quad (\text{éq.2})$$

où N_c et N_v sont respectivement la densité effective d'états des électrons dans la bande de conduction et la densité effective d'états des trous dans la bande de valence, k_B la constante de Boltzmann, T la température, E_c la position en énergie du niveau le plus bas de la bande de conduction et E_v la position en énergie du niveau le plus haut de la bande de valence.

Pour un semi-conducteur intrinsèque, et lorsque $N_v = N_c$, le niveau de Fermi se trouve donc au milieu de la bande interdite. Doper le matériau consiste, par diverses méthodes, telles que l'existence de défauts cristallins ou l'introduction dans la structure d'un élément en petite quantité, à modifier la densité d'un des deux types de porteurs du semi-conducteur. Lorsqu'il s'agit d'augmenter la densité d'électrons, le dopage sera de type n, et lorsqu'il s'agit d'augmenter la densité des trous, il sera de type p. Cette modification de l'équilibre du matériau induit des changements de propriétés, notamment la position du niveau de Fermi. Il sera plus proche de la bande de valence pour un matériau de type p, et plus proche de la bande de conduction pour un matériau de type n, comme présenté dans la figure 1.5.

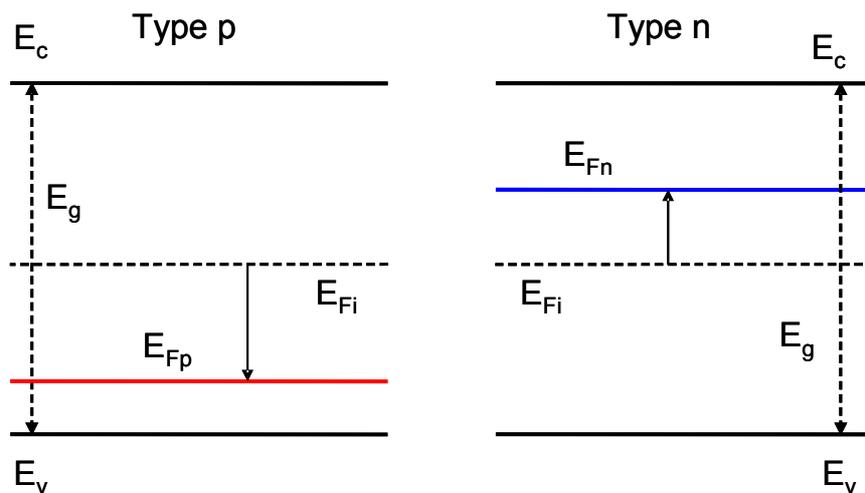


Figure 1.5 : Diagramme d'énergie de semi-conducteurs de type p et n. E_c représente la position en énergie du niveau le plus bas de la bande de conduction, E_v la position en énergie du niveau le plus haut de la bande de valence, E_g la valeur de la bande interdite, E_{Fi} le niveau de Fermi lorsque le semi-conducteur est intrinsèque, E_{fp} et E_{fn} sont les positions des niveaux de Fermi des semi-conducteurs dopé p et n respectivement.

Une image, souvent utilisée pour illustrer le phénomène d'alignement des niveaux de Fermi, consiste à imaginer une mise en contact des deux matériaux. Les niveaux de Fermi s'alignent alors et des courants de diffusion apparaissent au niveau de la jonction. Les porteurs situés dans une

région où ils sont majoritaires auront tendance à se déplacer vers la région où ils sont minoritaires (de n vers p pour les électrons et de p vers n pour les trous), laissant derrière eux des ions, immobiles dans la structure. La proximité de ces charges engendre la création d'un champ électrique s'opposant à la diffusion des porteurs, qui est appelé Zone de Charge d'Espace (ZCE).

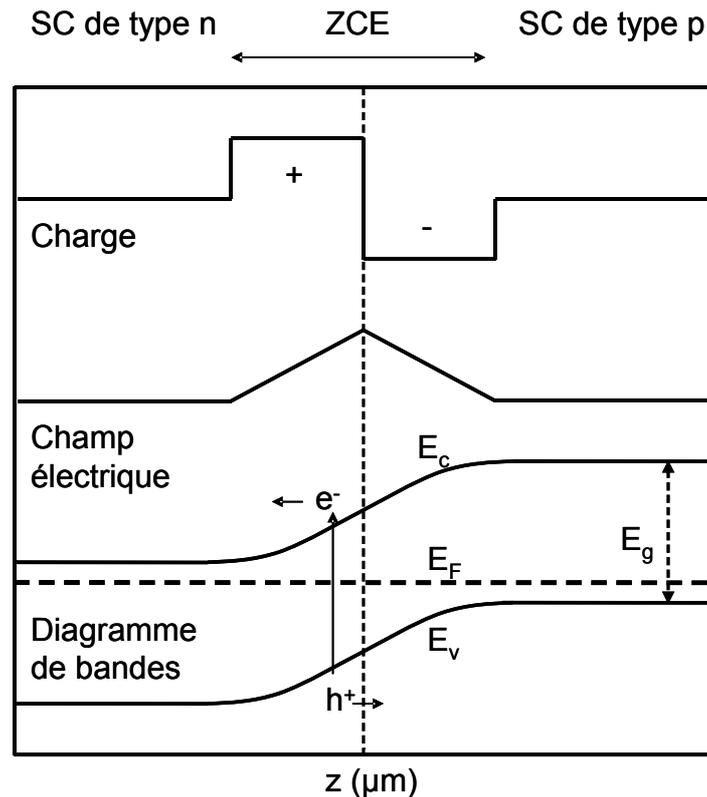


Figure 1.6 : Jonction p-n à l'équilibre thermodynamique en supposant que les taux de dopage p et n sont égaux et homogènes, dite "jonction abrupte".

Lorsqu'un photon est absorbé dans la ZCE et donc une paire électron-trou créée, les porteurs sont vite séparés et poussés par le champ vers la zone où ils sont majoritaires. Leur probabilité de recombinaison y est faible et ils pourront être collectés par le système.

A.4.b : Diagramme de bande du Cu(In,Ga)Se_2

Dans le cas des cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se_2 les deux semi-conducteurs impliqués dans la jonction ne sont pas de même nature, il est donc question

d'hétérojonction. Le matériau de type n a une largeur de bande interdite plus grande que celle de l'absorbeur, de type p, et n'absorbera pas ou peu les photons incidents, dans la gamme de longueurs d'onde intéressante. L'empilement de tous les matériaux présentés dans la partie I.A.2 peut être représenté par un diagramme de bande, tel que celui représenté dans la figure 1.7.

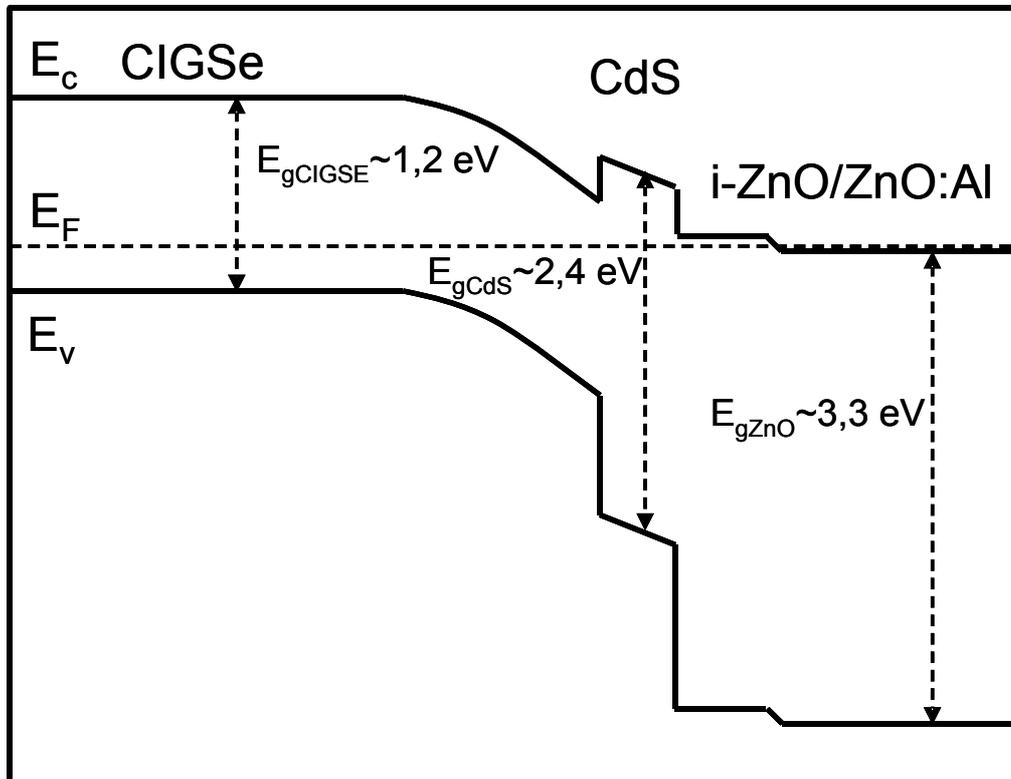


Figure 1.7 : Schéma de la structure de bande d'une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se_2

En plus de l'alignement des niveaux de Fermi des différents matériaux d'autres notions entrent en jeu pour comprendre la forme de ce diagramme. Elles vont être développées dans la suite de ce chapitre.

A.4.c : Surface du Cu(In,Ga)Se_2

De nombreuses équipes [Schmid] [Contreras] [Kessler] ont observé la présence en surface du Cu(In,Ga)Se_2 d'un composé déficitaire en cuivre, de structure OVC. Il s'agit d'un composé dont la structure est souvent décrite comme celle du CuIn_3Se_5 , présentée au I.A.3. Les études montrent qu'il s'agit d'un composé de type n, de bande interdite supérieure à celle du Cu(In,Ga)Se_2 [Morkel]. Pour Zhang *et al.*, il s'agirait d'une auto-reconstruction de la surface, qui serait alors énergétiquement favorisée [Zhang 2]. De par sa valeur de bande interdite plus élevée, l'écart en

énergie entre le niveau de Fermi et les niveaux de la bande de valence est plus élevé en surface que dans le volume, entraînant ainsi une inversion de type n, qui s'amenuiserait avec l'augmentation du taux de gallium [Contreras 2].

Pour Herberholz *et al.* par contre, cette inversion découlerait d'une explication électrostatique. Des états donneurs chargés positivement en surface du Cu(In,Ga)Se₂ chasseraient les ions Cu⁺ au sein du volume, entraînant ainsi l'inversion de type de surface très profitable à la jonction [Herberholz]. Combinée à une courbure de bande, imposée par la présence de lacunes de sélénium créées par l'évaporation du sélénium en surface du Cu(In,Ga)Se₂ au cours du dépôt, une barrière énergétique, suffisante pour éviter les recombinaisons de porteurs, apparaît à l'interface [Cahen].

Le taux de recombinaison peut se calculer de la manière suivante, en première approximation :

$$R = \frac{n \cdot p}{\tau \cdot (n + p)} \quad (\text{éq.3})$$

où p et n sont les concentrations en trous et en électrons et τ la durée de vie des porteurs.

D'après cette expression, il existe un maximum pour $n = p$, soit pour un niveau de Fermi situé au milieu de la bande interdite. Cela correspond aussi à l'emplacement de la jonction électronique. Une solution pour minimiser ces pertes consiste donc à séparer cette jonction électrique de la jonction métallurgique, et cela est obtenu par l'inversion de type observée à la surface du Cu(In,Ga)Se₂ et est dû à la présence de cette phase déficitaire en cuivre.

A.4.d : Discontinuité de bande

La configuration énergétique des bandes aux hétérointerfaces est cruciale pour obtenir des dispositifs à haut rendement. Dépendant de l'affinité électronique (écart en énergie séparant le niveau de Fermi du niveau du vide) de chaque matériau, mais aussi de leur valeur de bande interdite et de leur dopage, il peut alors se créer des discontinuités de bande au niveau de la jonction. Concernant la bande de conduction, lorsque cette discontinuité, notée ΔE_c , est positive, c'est-à-dire que la bande de conduction de l'absorbeur est au dessus de celle de la fenêtre optique, il sera question de *spike* ou barrière énergétique. Lorsqu'elle est négative, il sera question de *cliff* ou marche énergétique, comme montré dans la figure 1.8. Cet effet est illustré ici dans le cas de la

bande de conduction, c'est à dire concernant les électrons, mais le même phénomène peut apparaître au niveau de la bande de valence et concernera donc les trous.

La présence de ces discontinuités a une forte influence sur les performances des dispositifs. Minemoto *et al.* [Minemoto] ont simulé l'effet de ces discontinuités sur des dispositifs de structure CIGSe/OVC/fenêtre optique, où le Cu(In,Ga)Se₂ est l'absorbeur, de type p de la jonction, l'OVC la partie n, et la fenêtre optique la partie n⁺.

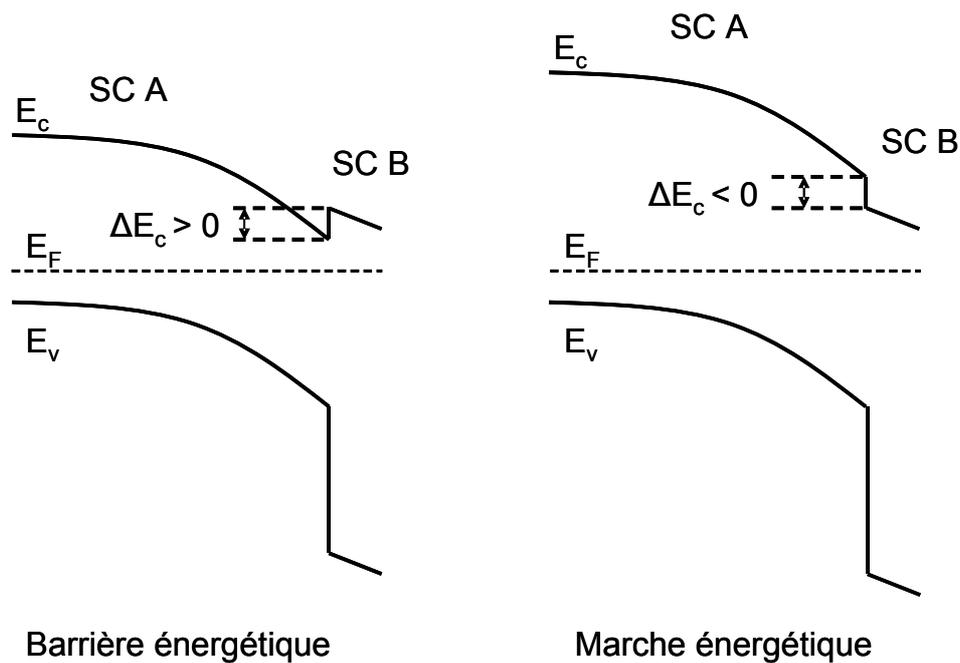


Figure 1.8 : Discontinuités de bande de conduction dans le cas d'une barrière énergétique et d'une marche énergétique.

Le CuInSe₂ a une affinité électronique de 4,35 eV, valeur qui diminue avec l'ajout de gallium dans le cas du Cu(In,Ga)Se₂. Pour un dispositif standard (x = 0,30) cette valeur est de 4,25 eV [Minemoto]. Celle du ZnO:Al a été mesurée à 4,5 eV, ce qui résulte en une discontinuité de bande négative de l'ordre de - 0,25 eV [Klein]. En faisant varier l'affinité électronique de la fenêtre optique, il est possible de modifier la discontinuité de bande à l'interface et la figure 1.9 présente les principales conclusions de cette simulation.

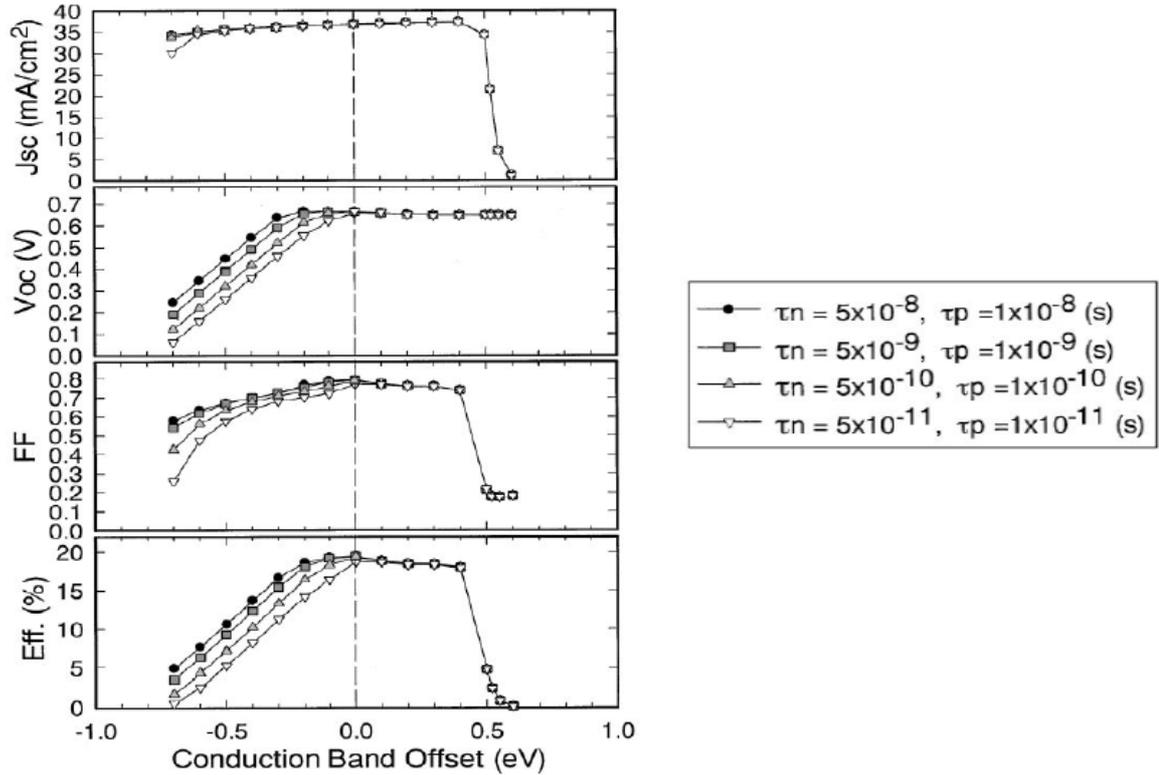


Figure 1.9 : Caractéristiques de cellules solaires en fonction de la discontinuité de bande de conduction entre la couche tampon et la couche absorbante. L'étude a été réalisée pour différentes durées de vie des porteurs à l'interface (τ_n et τ_p sont respectivement les durées de vie des électrons et des trous à l'interface) [Minemoto].

Un *cliff* entraîne une perte de Tension de Circuit Ouvert (V_{co} en français, V_{oc} en anglais) et de Facteur de Forme (FF) qui sont des paramètres importants de la cellule photovoltaïque, entraînant une perte au niveau de l'efficacité dès son apparition. La présence d'un *spike* ne change par contre pas les performances jusqu'à un certain niveau, autour de 0,4 eV, où les électrons ne peuvent plus passer cette barrière énergétique, entraînant une chute du Courant de Court-circuit (J_{cc} en français, J_{sc} en anglais) et du FF, et la disparition complète des performances. De plus, on peut remarquer que plus la durée de vie des porteurs est courte, plus les pertes de V_{oc} et de FF sont accentuées dans le cas d'un *cliff*.

Pour éviter l'effet négatif de la discontinuité qui existe au sein de cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ une couche tampon est utilisée entre l'absorbeur et la fenêtre optique. La plus répandue, et celle qui, à ce jour, donne les meilleurs performances, est le CdS déposé par CBD,

comme présenté en I.A.2. Une fois déposée entre l'absorbeur et le contact avant, il apparaît alors une barrière énergétique de l'ordre de 0,3 eV [Wei 2] [Klenk].

A.4.e : Ancrage du niveau de Fermi

La notion d'ancrage du niveau de Fermi a d'abord été présentée par V. Heine dans le cas de jonctions Schottky [Heine]. La structure de bande à l'interface est conditionnée par la différence entre le travail de sortie du métal et celui du semi-conducteur. À l'équilibre, d'après le modèle de Schottky-Mott, les électrons qui passent du semi-conducteur au métal doivent franchir la barrière, créée dans la bande de conduction, entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur. Or il a été observé que la hauteur de barrière variait peu avec le travail de sortie du métal, ce qui est appelé ancrage du niveau de Fermi. Ce phénomène n'est pas encore parfaitement compris et provoque encore de nombreux débats et modèles. La plupart d'entre eux impliquent la présence, dans la bande interdite du semi-conducteur, d'une distribution d'états électroniques interfaciales ne dépendant pas du métal. Ces défauts génèrent un niveau appelé niveau de charge neutre, auquel peut être ancré le niveau de Fermi. La courbure de bande est alors déterminée par le transfert de charge entre le métal et les états d'interface du semi-conducteur, ce qui tend à aligner leurs niveaux de Fermi, et par la présence d'une couche polarisée à l'interface. Ce modèle a ensuite été généralisé à tous types de jonction impliquant un semi-conducteur, lorsque ce phénomène se présente.

Dans le cas du Cu(In,Ga)Se_2 , des travaux récents ont montré la possibilité de l'existence de ce phénomène dans le cas de liaisons avec des métaux [Dharmadasa]. Il a été noté 4 positions d'ancrage du niveau de Fermi, qui correspondent aux principaux défauts répertoriés dans la littérature. Cet ancrage dépendrait des traitements de surface appliqués au semi-conducteur et permettrait d'expliquer les différentes valeurs de V_{oc} obtenues pour des absorbeurs de composition standard à haut rendement, puisque le V_{oc} dépend de la barrière de potentiel [Dharmadasa 2]. Il a également été démontré théoriquement que l'ancrage du niveau de Fermi dépend du taux de gallium en surface de l'absorbeur et de la diffusion du cadmium, dans la mesure où ces travaux ont été réalisés dans le cas d'une jonction de type CIGSe/CdS/ZnO [Turcu].

B. : Sodium et Cu(In,Ga)Se_2

Le sodium est un élément très important dans les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 [Nishiwaki] [Assmann] [Wei]. Il a de l'influence tant sur les propriétés structurales (gradients de

composition, orientation préférentielle) qu'électriques du Cu(In,Ga)Se₂ (concentration de porteurs). Cette partie du manuscrit va traiter de l'origine et des différents effets du sodium présent au sein de l'absorbeur au moment de la croissance.

B.1 : Origine du sodium

Historiquement, le sodium n'a pas été introduit volontairement dans la structure du Cu(In,Ga)Se₂. Le changement des substrats de verre, passant d'un verre boro-silicate à un verre sodo-calcique, a mené à une augmentation des rendements de conversion [Contreras]. Le sodium vient donc du verre, dans lequel il existe sous forme de Na₂O. Les propriétés du contact arrière de molybdène ont une influence sur la quantité de sodium retrouvée par la suite dans l'absorbeur. Cette quantité est influencée par la pression d'argon utilisée lors de la pulvérisation cathodique (cf. I.A.2), et détermine la largeur de canaux d'oxydes ou de molybdates de sodium (Na₂MoO₄·2H₂O) entre les grains de molybdène, dans lequel des ions sodium (Na⁺) peuvent diffuser [Gautron]. Une étude a été menée par P. Bommersbach *et al.* [Bommersbach] pour mettre en évidence ce processus. Ses principaux résultats vont être résumés ici. Le paramètre étudié est la pression d'argon utilisée lors du dépôt de la couche de molybdène, qui a une influence directe sur la porosité, comme présenté dans la figure 1.10. Il n'est pas question ici, quand le terme porosité est utilisé, d'espaces vides au sein du molybdène, mais de grains colonnaires de plus en plus espacés, et séparés par un composé de molybdate de sodium.

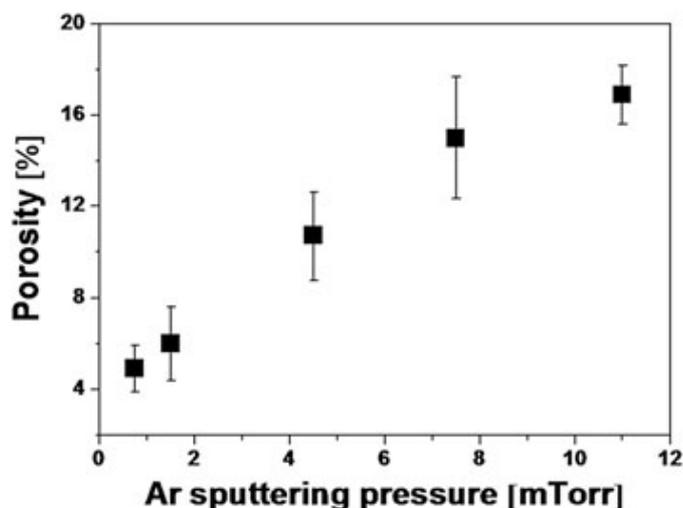


Figure 1.10 : Évolution de la « porosité » du molybdène en fonction de la pression d'Ar utilisée lors du dépôt. [Bommersbach].

Le matériau est de plus en plus poreux à mesure que la pression d'Ar est augmentée. Les mesures SIMS illustrées dans la figure 1.11 montrent que plus la porosité du molybdène augmente, plus la concentration de sodium au sein de la couche mince de molybdène formée est importante. Cette augmentation du sodium est aussi corrélée à une augmentation du taux d'oxygène dans le molybdène. Il est à noter que le sodium est présent dans le contact dès son dépôt. Il ne s'agit donc ici pas, à proprement parler, de diffusion depuis le verre mais d'une réaction des différents éléments avec le sodium, ce qui permet son introduction dans la structure au cours du dépôt. La présence plus ou moins importante de sodium au sein du substrat Verre/Mo a une influence directe sur la présence du sodium dans l'absorbeur lors de son dépôt, comme présenté dans la figure 1.12.

À mesure que la porosité du contact arrière augmente, de plus en plus de sodium est présent au sein de l'absorbeur.

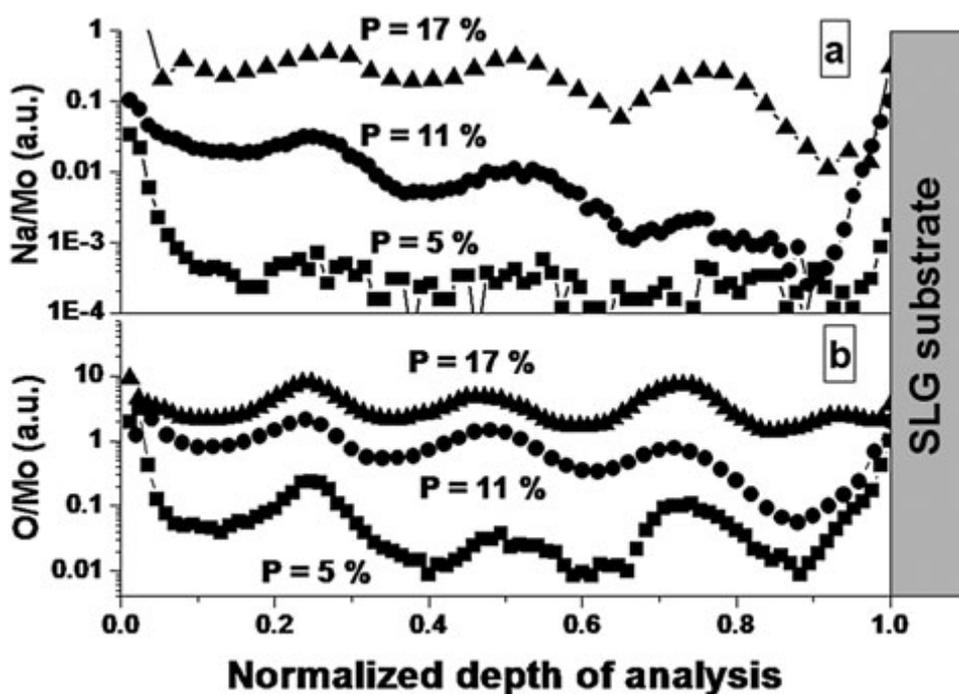


Figure 1.11 : Mesures SIMS des rapports Na/Mo (en haut) et O/Mo au sein d'une couche molybdène après son dépôt [Bommersbach].

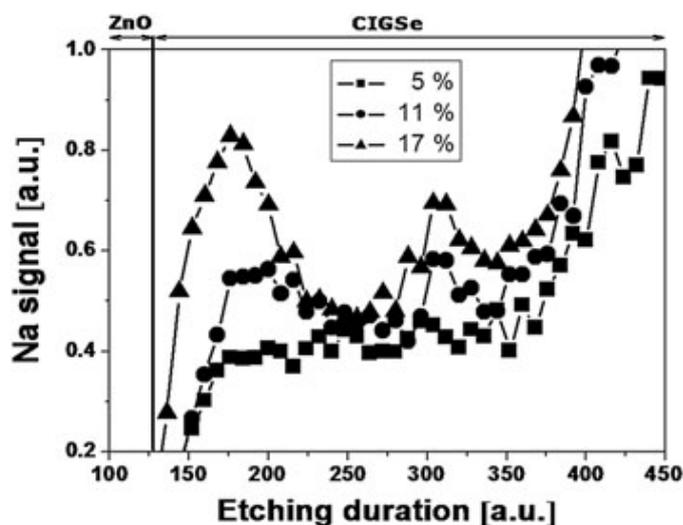


Figure 1.12 : Profil SIMS de Na à travers une couche mince de Cu(In,Ga)Se_2 déposée sur du Mo ayant une porosité de 5% (carrés), 11% (ronds) et 17% (triangles) [Bommersbach].

Les différentes recherches menées sur le rôle du sodium ont prouvé l'importance de sa présence et le soin qui doit être apporté au contrôle de la quantité apportée. Bien que la méthode d'introduction du sodium dans la structure de l'absorbeur par simple réaction depuis le verre soit celle qui sera utilisée lors des travaux présentés dans ce document, il en existe d'autres, permettant théoriquement un meilleur contrôle de la quantité apportée, mais qui pour l'instant n'ont pas encore montré de résultats plus concluants que la méthode première. Il est possible de déposer une couche de NaF, soit en surface du molybdène, au quel cas il s'intégrera dans la structure de la même manière que lors d'un dépôt où l'apport se fait depuis le verre, soit post dépôt du Cu(In,Ga)Se_2 , auquel cas des recuits sous flux de sélénium permettront son introduction. Il est aussi possible de l'évaporer en même temps que les autres éléments. Il existe aussi des études consistant à introduire volontairement une quantité donnée de sodium dans un substrat de molybdène en étant dépourvu. Enfin, lorsque l'apport en sodium n'est pas désiré, il est possible de déposer une barrière de diffusion entre le molybdène et le verre, tel que de Al_2O_3 ou de Si_xN .

B.2 : Place du sodium dans la structure Cu(In,Ga)Se_2

Le sodium est présent à différents emplacements dans les couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 . Tout d'abord directement dans la structure cristalline du Cu(In,Ga)Se_2 , où il viendrait remplacer certains éléments III (In et Ga) [Niles]. Comme le montre la cartographie 3D de composition, réalisée par sonde atomique, présentée dans la figure 1.13, cette position pour le sodium n'est pas majoritaire [Cadel]. Il se trouve en plus grande quantité aux joints de grains [Bodegard], sous forme de Na_2Se_x

[Braunger]. Il n'est pas étonnant de trouver une plus grande présence de sodium aux joints de grains, dans la mesure où leur structure défectueuse permet une plus grande introduction de composés étrangers.

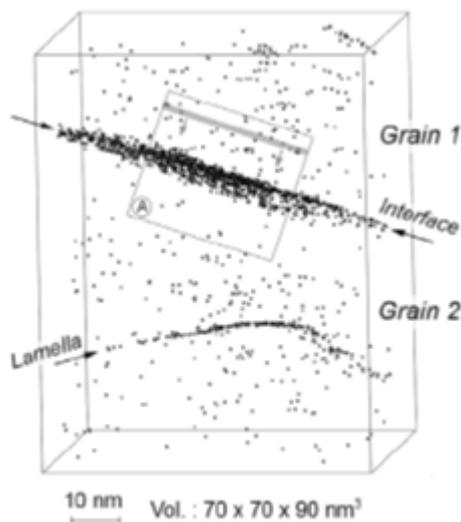


Figure 1.13 : Cartographie 3D réalisée par sonde atomique de la position du sodium dans le Cu(In,Ga)Se_2 [Cadel].

Le sodium peut aussi être trouvé en surface du Cu(In,Ga)Se_2 . D'après Braunger *et al.* [Braunger], le sodium parvient jusqu'à la surface par l'intermédiaire des joints de grains. Différentes réactions, notamment avec l'oxygène présent dans l'air une fois que l'absorbeur est exposé à l'atmosphère, interviennent, ce qui permet de trouver ce sodium en surface sous forme de Na_2Se_x , Na_2SeO_3 et des traces de Na_2CO_3 . D'après les travaux de Barreau *et al.* [Barreau 4], lorsqu'un traitement de surface avant le dépôt de la couche tampon, tel qu'un bain d'ammoniac, est réalisé, les contributions liées au pic Na1s disparaissent du spectre XPS. Le même effet est obtenu dans le cas d'un rinçage à l'eau. Si cet échantillon rincé est recuit sous vide, une réapparition de la contribution du sodium est observée, dont l'intensité augmente avec la température du recuit. Dans la mesure où ces recuits ont été effectués dans un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar, il semble peu probable qu'il s'agisse là d'une contamination due à l'atmosphère, mais plutôt d'un déplacement du sodium depuis le volume du Cu(In,Ga)Se_2 jusqu'à la surface. Cette expérience met donc en évidence que même après le dépôt du Cu(In,Ga)Se_2 , le sodium qu'il contient ne reste pas en place et a tendance à diffuser vers la surface [Barreau 4]. Du fait de la nature défectueuse des joints de

grains, permettant une plus grande liberté de mouvement que l'intérieur d'un grain cristallisé, et de la concentration plus importante du sodium aux joints de grains, il semble raisonnable de faire l'hypothèse que cette diffusion s'opère depuis ceux-ci vers la surface.

D'après les travaux de Heske *et al.* [Heske], il existe un cycle de « collision, réaction, désorption » entre le sodium et l'eau en surface du Cu(In,Ga)Se_2 . Celle-ci ne s'adsorbe pas sur la surface, mais retire une partie du sodium qui s'y trouve, et ce même pour des températures de l'ordre de 280K, ce qui explique la disparition de la contribution XPS du sodium quand la surface est rincée.

B.3 : Influence du sodium sur les propriétés du Cu(In,Ga)Se_2

Le sodium a de nombreux effets sur les propriétés du Cu(In,Ga)Se_2 . Tout d'abord il augmente l'activité du sélénium lors de la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 , servant alors de réservoir distribuant le sélénium à partir des joints de grains [Braunger]. La présence de sodium aux joints de grains joue un rôle important dans l'orientation préférentielle du Cu(In,Ga)Se_2 . En quantité suffisante, le sodium favorise l'expression de la surface la moins stable du Cu(In,Ga)Se_2 , provoquant ainsi une orientation des grains (112) [Couzinié-Devy] (les questions d'orientation préférentielle du Cu(In,Ga)Se_2 sont traitées dans la suite de ce document, au II.B.2).

De plus, le sodium diminue les phénomènes d'interdiffusion des espèces qui ont lieu lors de la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 . Lors de l'introduction du cuivre dans la structure au cours d'un dépôt en trois étapes (dont les détails sont donnés dans la partie II.A.1), un échange se produit entre les atomes de cuivre, apportés en surface de la couche, et les atomes d'indium et de gallium déjà présents, afin d'obtenir un matériau homogène. En présence de sodium, il apparaît une concentration grandissante de gallium en s'approchant du contact arrière de molybdène. Cet effet est aussi valable lors de la dernière étape du procédé, où ce sont cette fois les éléments III qui doivent diffuser depuis la surface. Dans ce cas, une concentration grandissante de gallium, quand on se rapproche de la surface, est observée. La position, à l'intérieur de la couche, où la concentration en gallium est à son minimum est appelée *notch* et permet une amélioration des performances photovoltaïques, par rapport à un absorbeur qui serait dépourvu de ce double gradient [Gabor 2]. La présence de sodium au cours du dépôt réduit la vitesse de ces interdiffusions et provoque l'apparition d'un gradient de composition plus marqué [Rudmann], comme le montrent les mesures SIMS présentées dans la figure 1.14.

Le sodium a aussi un rôle sur les propriétés électriques du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. D'après Niles *et al.* [Niles] la substitution des éléments III par du sodium au sein de la structure $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ forme des états accepteurs qui augmentent le type p de l'absorbeur [Niles]. Différentes mesures effectuées par Schroeder *et al.* et Keyes *et al.* montrent que la présence de sodium diminue la densité de défauts compensateurs, voire empêche la création de niveaux de défauts dans la bande interdite du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [Schroeder] [Keyes]. Le rôle électrique complet du sodium n'est pas encore bien connu, mais quelle que soit l'explication donnée, la présence de sodium augmente la densité de porteurs au sein de l'absorbeur [Contreras], sans que le sodium ne puisse être considéré comme un dopant.

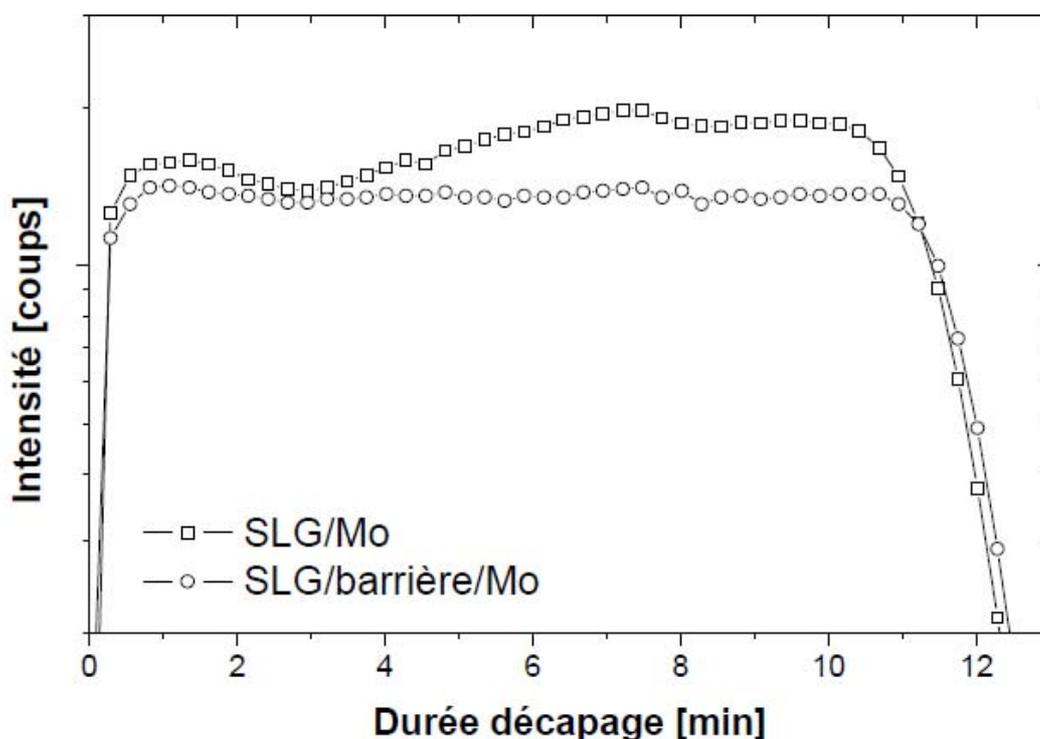


Figure 1.14 : Mesures du taux de Ga effectuées par SIMS sur des échantillons de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ co-évaporés sur des substrats de type Verre/Mo (carrés) et Verre/barrière/Mo (ronds) [Couzinié-Devy 4]

C. Couches Tampon

La couche tampon, comme il a été montré précédemment, est très importante pour atteindre des hauts rendements. Dans cette partie seront détaillées les propriétés de la couche tampon la plus

répandue, le CdS déposé par bain chimique (CBD). Nous verrons ensuite les raisons qui motivent la communauté à lui chercher un remplaçant et les candidats pour cette tâche.

Le sulfure de cadmium déposé par bain chimique est la couche tampon qui permet aujourd'hui d'obtenir les meilleures performances [Jackson]. Les nombreuses études qui ont porté sur la jonction CIGSe/CdS ont permis de proposer les raisons de son efficacité :

- Les propriétés électroniques du CdS permettent d'avoir un alignement de bande favorable, avec un *spike* de l'ordre de 0,3 eV, ne bloquant ainsi pas les électrons photogénérés tout en évitant les recombinaisons à l'interface.
- Du cadmium diffuse dans le volume de la subsurface du Cu(In,Ga)Se₂, renforçant ainsi le caractère n de cette partie de la jonction et participant à l'enfouissement de celle-ci, réduisant encore les recombinaisons [Abou-Ras].
- Le niveau de Fermi à cette interface est ancré proche de la bande de conduction, entraînant ainsi une inversion de type à la surface [Turcu]
- Le bain chimique permet un recouvrement parfait de la surface de l'absorbeur, jusque dans les crevasses entre les grains.
- L'ammoniaque présent lors du dépôt nettoie la surface du Cu(In,Ga)Se₂ en éliminant toute contamination de surface ayant pu intervenir lors de la mise à l'air [Kessler 2].

Le matériau choisi pour substituer le CdS devra donc lui aussi remplir toutes ces conditions, idéalement sans perte de rendement.

C.1 : Couches tampon alternatives

Vu tous les avantages que présente la couche tampon de CdS, il est possible de se demander pourquoi la communauté fournit de tels efforts pour la remplacer. Il se trouve que tant le matériau que la technique de dépôt du CBD-CdS présentent un certain nombre d'inconvénients :

- Le cadmium est un élément cancérigène [OSHA] dont le stockage est problématique, même s'il n'est présent qu'en faibles quantités dans le dispositif final. Certains projets environnementaux européens prévoient d'ailleurs d'en interdire l'usage industriel [Cadmium].
- Un autre problème vient de la valeur de bande interdite du CdS, de 2,4 eV. Elle est un peu petite, avec une absorption importante malgré la faible épaisseur de la couche. Les photons de longueur d'onde inférieure à 500 nm peuvent être absorbés dans la couche tampon et les porteurs générés ainsi ne sont pas collectés.
- Le dépôt s'effectue à l'atmosphère, ce qui oblige à rompre la chaîne du vide entre les dépôts des autres couches. Ceci entraîne un surcoût, pour une chaîne de production par exemple, comme le stockage de réactifs dangereux (ammoniaque, thiourée) et le retraitement des bains.
- Les procédés de CBD sont inefficaces, en termes de rendement des matériaux. La grande majorité des éléments restent dans le bain et doivent être recyclés.

De nombreuses recherches portent encore sur la substitution de cette couche par un autre matériau plus adéquat, mais sans perte de rendement. Les candidats les plus prometteurs sont à base de zinc et d'indium. La figure 1.15 présente les différents records obtenus en fonction du matériau utilisé et de la méthode de dépôt.

En tenant compte du fait que les performances de chaque couche tampon sont dépendantes de la qualité du Cu(In,Ga)Se_2 sur lequel elles sont déposées, il est difficile de faire une comparaison puisqu'aucune équipe ne travaille avec le même absorbeur.

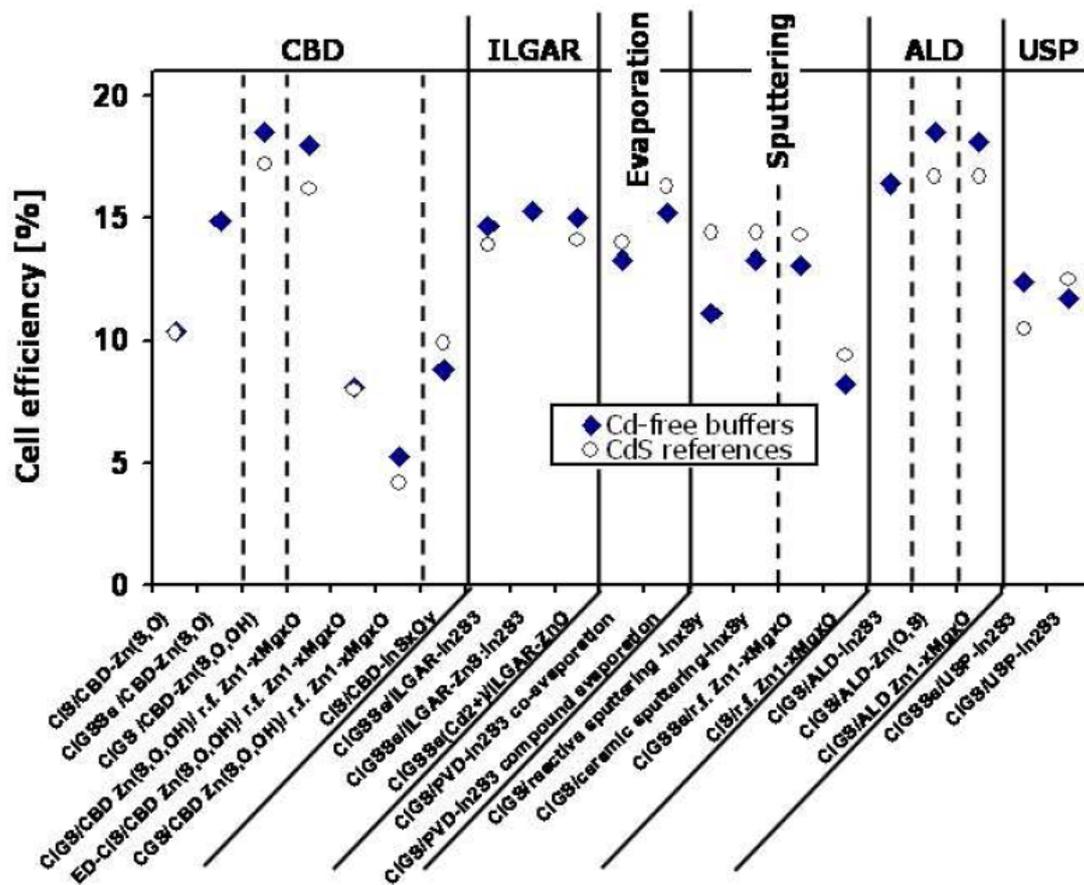


Figure 1.15 : Rendements records des cellules à couches tampon alternatives en fonction de la technique de dépôt [Naghavi]

C.2 : Couches tampon alternatives à base d' In_2S_3

C.2.a : Propriétés des monocristaux

L' In_2S_3 est issu du système In-S. Il existe plusieurs composés référencés dans ce système et beaucoup de controverses sur l'existence d'intermédiaires tels que l' In_3S_4 . En se basant sur les travaux de Dun *et al.* [Dun] et Ansell *et al.* [Ansell], il semblerait qu'il n'existe que 3 phases à l'équilibre thermodynamique, à température et pression ambiante : l' InS , qui est de symétrie orthorhombique, l' In_6S_7 monoclinique et enfin le composé qui nous intéresse, l' In_2S_3 , qui peut être quadratique ou cubique. La figure 1.11 présente le diagramme de phase du système In-S en se concentrant sur la zone d'existence de l' In_2S_3 . Il existe 3 formes différentes possibles pour cette composition.

Le β - In_2S_3 est la forme stable à température ambiante, et donc celle sur laquelle portera cette étude. Elle est de symétrie quadratique, et son agencement est présenté en figure 1.12. Il cristallise dans une structure spinelle, lacunaire en indium, de groupe d'espace $I41/amd$. Les paramètres de mailles valent $a = 7,64 \text{ \AA}$ et $c = 32,34 \text{ \AA}$. Le soufre occupe les sites anioniques, l'indium les sites octaédriques et $2/3$ des sites tétraédriques, le $1/3$ restant étant inoccupé. Ces lacunes sont ordonnées suivant un axe 4_1 parallèle à l'axe c , la périodicité étant retrouvée en empilant trois spinelles les unes sur les autres, ce qui conduit à la formule :



où \Box représente les lacunes, Td et Oh les sites tétraédriques et octaédriques respectivement.

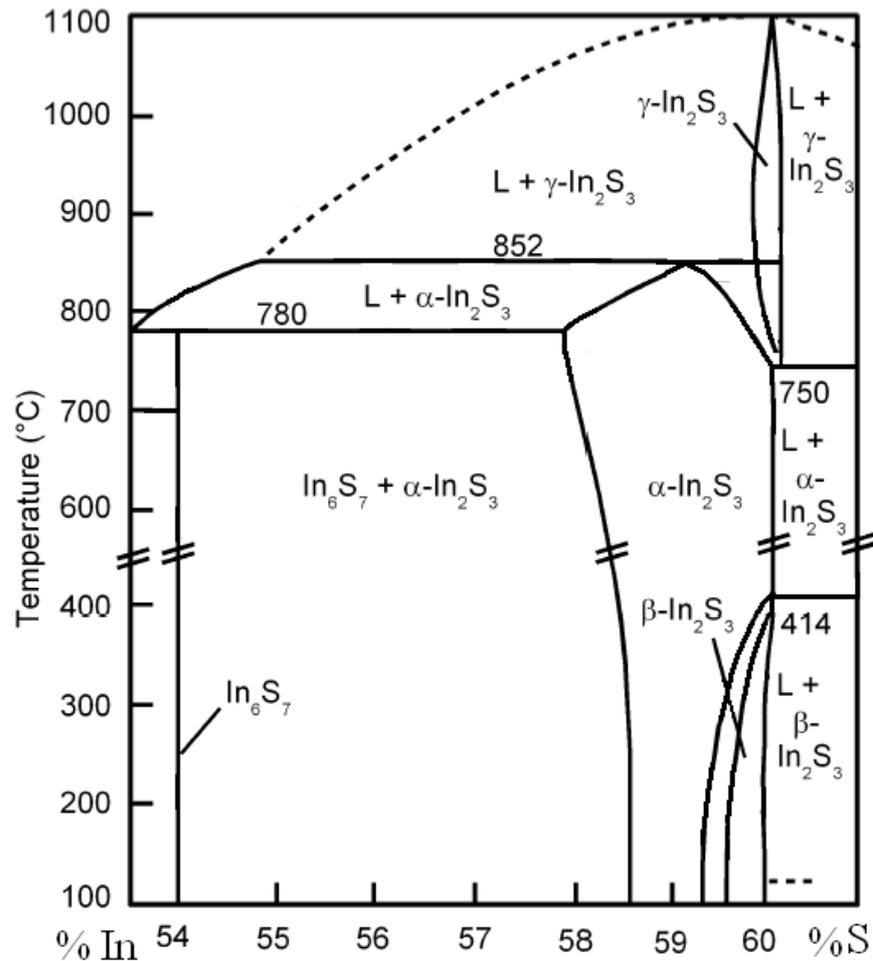


Figure 1.11 : Diagramme de phase de phase du système In-S [Dun] [Ansell]

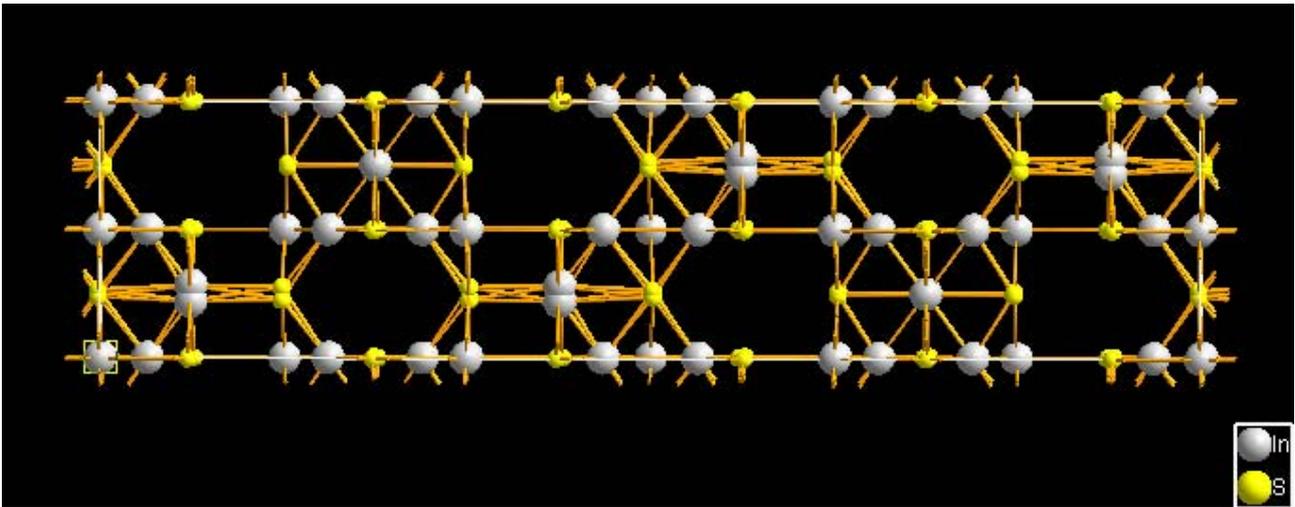


Figure 1.12 : Représentation de la structure spinelle lacunaire du β - In_2S_3

Quand la température augmente au delà de 420 °C la distribution des lacunes devient aléatoire. La structure est alors cubique faces centrées, de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, et correspond à la notation α - In_2S_3 . La transition entre l' α et le β - In_2S_3 est de type ordre/désordre. Au dessus de 750 °C et jusqu'au point de fusion à 1090 °C un autre arrangement s'opère. Les atomes d'indium sont alors exclusivement en sites octaédriques. La structure est trigonale de groupe d'espace $P3m1$ et notée γ - In_2S_3 .

Le monocristal de β - In_2S_3 est un semi-conducteur dont la conductivité dépend beaucoup de la composition, notamment de sa composition en soufre. S'il est en excès, l' In_2S_3 est un semi-conducteur de type p avec une résistivité de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, et quand il est déficitaire l' In_2S_3 devient de type n, sa résistivité variant alors jusqu'à $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. La valeur de bande interdite de l' In_2S_3 est de l'ordre de 2 eV à température ambiante, de nature directe, avec un pic d'absorption secondaire à 2,45 eV [Rehwald].

C.2.b : Propriétés en couches minces

Il existe de nombreuses méthodes de dépôts différentes en couches minces. Certaines plutôt chimiques à l'atmosphère, tel que le dépôt par bain chimique (CBD) [Hariskos] et l'électrodépôt [Asenjo], ou sous vide, tel que l'ALD (Atomic Layer Deposition) [Asikainen] [Naghavi 2], la MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) [Nomura] ou l'ILGAR (Ion-Layer Gas exchange Reaction) [Allsop] . Mais aussi par des voies plus physiques, qui sont généralement sous vide comme la sulfuration de précurseurs métalliques [Yoosuf], l'évaporation [Strohm], la co-

évaporation [Barreau] ou la pulvérisation cathodique [Hariskos 2]. De manière générale, les couches déposées par voies chimiques obtiennent de meilleurs résultats de rendement de cellules.

Les propriétés de l' In_2S_3 sous forme de couches minces sont très différentes de celles du monocristal. La largeur des grains peut varier de quelques nanomètres, dans le cas de la CBD, à la largeur de la couche, quand il s'agit de PVD. Pour la plupart des dépôts chimiques, des traces du précurseur sont retrouvées dans la couche finale, tel que le chlore pour l'ILGAR, ou la présence d'hydroxydes, dont le rapport S/OH décroît avec l'augmentation du pH, dans le cas de la CBD. Les techniques PVD, comme l'évaporation ou la pulvérisation cathodique, permettent d'obtenir des dépôts plus propres. La phase cristallisée dans ces dépôts est le $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, et il est à noter que les méthodes obtenant une bonne cristallinité ne nécessitent pas de hautes températures de dépôt, seulement entre 150 et 200 °C.

En termes de propriétés optiques et électriques, là encore une grande variabilité est observée en fonction de la technique utilisée. La valeur de bande interdite du matériau varie de 2,0 à 3,7 eV, les mesures étant effectuées en posant l'hypothèse que la transition mise en jeu dans l'absorption est directe. Les valeurs les plus faibles, et donc les plus proches du monocristal, sont entre 2,0 et 2,3 eV, pour les dépôts de type physique. Pour les autres il existe une très grande variabilité, allant même jusqu'à porter sur la nature de la transition dans le cas de l'ALD. La technique présentant le plus de variabilité est la CBD, dont les propriétés optiques sont très dépendantes de la composition et du pH du bain, amenant à des valeurs jusqu'à 3,7 eV. La conductivité est par contre toujours reportée de type n, avec des valeurs s'échelonnant de 10^{-1} à $10^7 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ [Barreau 2].

Malgré cette vaste étendue de propriétés, tant structurales qu'électriques, toutes ces techniques ont démontré des résultats probants, en termes de performances des dispositifs utilisant ce matériau de couche tampon. Il est alors possible de s'interroger sur l'origine de cette différence par rapport au matériau monocristallin. L'hypothèse la plus acceptée est l'introduction, au sein de la couche, d'éléments tiers, soit par diffusion depuis la couche inférieure, c'est-à-dire le sodium et le cuivre venant du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [Pistor], soit directement par la méthode de dépôts, comme les hydroxydes du bain de CdS ou les précurseurs des dépôts CVD.

C.2.c : Introduction d'éléments tiers

Il est possible d'intégrer certains éléments dans la structure de l' In_2S_3 . Du fait de leur grand impact sur les propriétés du matériau, l'étude de l'introduction de sodium et de cuivre dans le $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ a été conduite. Il existe des solutions solides $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ d'une part et $\text{Na}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ d'autre part, qui ont été étudiées sur poudres [Gastaldi] [Barreau 3]. L'incorporation des deux éléments se fait de la même manière, c'est-à-dire dans les sites tétraédriques de la spinelle lacunaire du $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, donc en remplacement d'une part de l'indium. Il est ainsi possible d'obtenir les composés limites NaIn_5S_8 et CuIn_5S_8 . Outre une légère variation des paramètres de maille, cohérente avec la taille des atomes substitués (elle diminue avec l'ajout de cuivre et augmente avec le sodium), une évolution sur la largeur de la bande interdite est observée. L'introduction de cuivre fait diminuer la valeur de la bande interdite en faisant augmenter l'énergie maximum de la bande de valence, jusqu'à une valeur de bande interdite de 1,55 eV. Le sodium diminue la position maximum en énergie de cette bande de valence et augmente la position en énergie du minimum de la bande de conduction, jusqu'à atteindre une valeur de bande interdite de 2,9 eV, comme montré dans la figure 1.13.

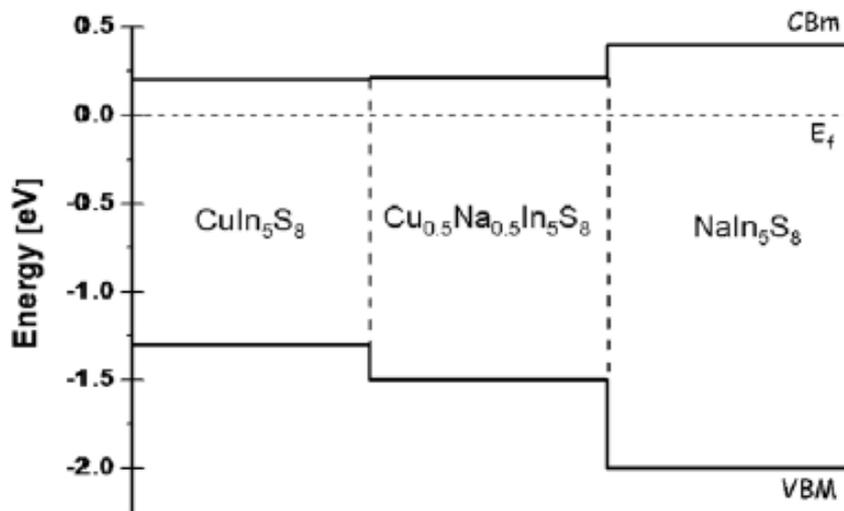


Figure 1.13 : Évolution de la largeur de bande interdite entre les composés CuIn_5S_8 et NaIn_5S_8 [Barreau 3].

Lorsque l'apport de sodium dépasse la limite de solubilité, il n'est pas observé de formation de NaInS_2 , l'excès de sodium allant ségréger en surface afin de former des carbonates de sodium une fois exposé à l'air. Dans le cas du cuivre par contre, la formation d'une phase CuInS_2 peut-être

observée même à 200 °C, laissant supposer que cette phase est plus stable que celle contenant du sodium [Barreau 3].

D. Conclusions

Dans ce chapitre ont été présentées les notions qui permettront de placer le travail représenté dans ce document dans l'état de l'art actuel. La première partie s'est concentrée sur l'étude de la structure de l'empilement standard et des propriétés de chaque couche le composant, en insistant spécialement sur le Cu(In,Ga)Se_2 . Les propriétés de la jonction p-n qui est au centre des performances photovoltaïques des dispositifs ont été montrées, principalement la structure du diagramme de bande.

La deuxième partie traite des effets du sodium, un élément très important pour les performances des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 . L'origine, la position dans le matériau et les effets, tant sur la structure du Cu(In,Ga)Se_2 que sur ses propriétés électriques, ont été étudiés.

Enfin, la dernière partie est consacrée aux couches tampons, plus particulièrement à l' In_2S_3 , le matériau qui dans ce travail a été choisi comme candidat potentiel à la substitution du CdS. Il a été montré que ses propriétés variaient beaucoup en fonction de la méthode de dépôt, spécialement en couche mince. La composition de l' In_2S_3 peut elle aussi varier, notamment les effets de l'introduction de cuivre et de sodium dans la structure ont été montrés.

Chapitre II :

Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales qui ont été utilisées lors des travaux. Dans un premier temps sont présentées les méthodes de dépôt de l'absorbeur puis de la couche tampon, avec description du dispositif expérimental, les méthodes utilisées pour synthétiser les matériaux, et quelques caractérisations standard de ces couches minces.

Vient ensuite une description détaillée des méthodes d'analyse utilisées dans ce document. D'abord la diffraction des rayons X, puis la spectroscopie Raman. Il y sera fait mention de l'appareillage utilisé et des méthodes d'extraction des données (références bibliographiques utilisées pour les attributions, ajustement, méthode de calcul de certains paramètres).

Enfin la dernière partie de ce chapitre traite des mesures électriques, $J(V)$, $J(V,T)$, $QE(\lambda)$.

A : Techniques de dépôts

A.1 : Dépôt de l'absorbeur par co-évaporation

Les propriétés d'un absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 sont présentées dans la partie I.A.3. Au laboratoire, il existe une procédure de dépôt standardisée, qui sera par la suite utilisée pour tous les échantillons étudiés, sauf mention contraire. Il s'agit d'un dépôt en 3 étapes bitherme, avec pour températures de substrat 400 et 600 °C [Gabor], mesurées en face arrière par thermocouple. L'ensemble de la procédure se passe sous flux constant de sélénium. Un schéma du bâti de dépôt est présenté dans la figure 2.1, avec quelques photos.

Comme le montrent les photos, le chauffage du substrat est assuré par l'intermédiaire de lampes halogènes, et mesuré en face arrière des substrats. Le dépôt est effectué sous vide secondaire, autour de 10^{-6} mbar. Chaque source élémentaire est chauffée indépendamment. Leur disposition, très proche mais pas confondues, implique des gradients de composition selon la place de l'échantillon qui sont discutés plus bas. Le porte substrat mesure 10 cm par 10 cm, les substrats utilisés sont trois lames de verre de 10 cm par 2,5 cm disposés verticalement par rapport à la porte du bâti, sur lesquelles a été déposé du molybdène, par pulvérisation cathodique.

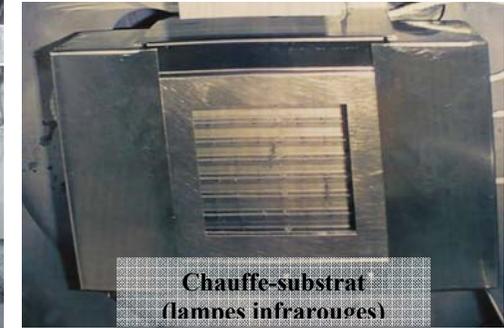
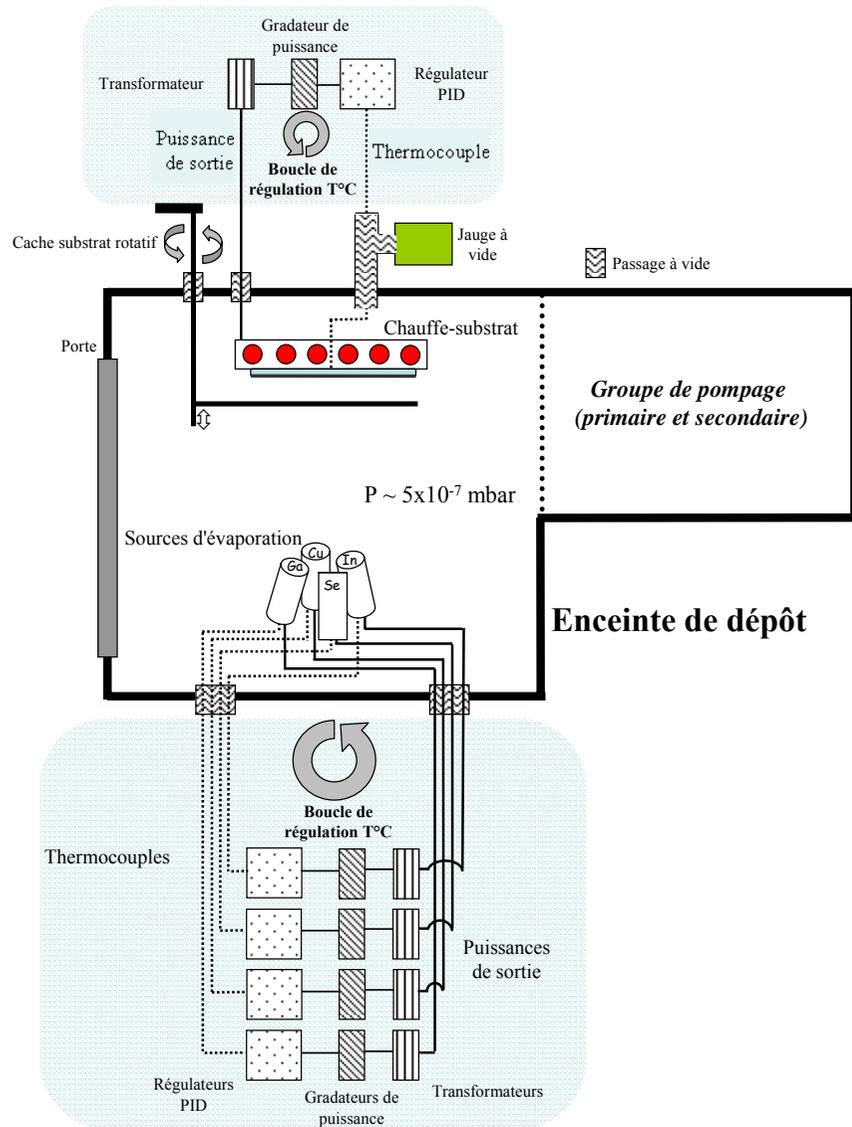


Figure 2.1 : Schéma de l'enceinte de dépôt comprenant les boucles de régulation de température (à gauche) et les photographies associées (à droite).

Comme son nom l'indique, le dépôt en 3 étapes comporte 3 étapes. Dans la première étape sont déposés l'indium et le gallium, afin de former une couche d'(In,Ga)₂Se₃, appelée précurseur, à 400 °C. Les taux d'évaporation des éléments sont réglés de manière à obtenir une couche de 1 µm, contenant 30% de gallium, en 40 minutes.

Lors de la deuxième étape, seul du cuivre est déposé et la température du substrat augmentée à 600 °C, jusqu'à une composition dépassant la stœchiométrie 1/1/2 ($y = \frac{[Cu]}{[In]+[Ga]} > 1$). Comme il a été précisé en I.A, lorsque la composition du Cu(In,Ga)Se₂ dépasse la stœchiométrie 1/1/2, il apparaît une phase de Cu₂Se à la surface de la couche mince. L'apparition de cette phase secondaire est concomitante avec un phénomène de recristallisation dans le Cu(In,Ga)Se₂. Les joints de grains migrent au sein de la structure afin de former de plus gros grains [Painchaud]. La recristallisation est une étape importante du dépôt en 3 étapes, et permet d'obtenir de bonnes performances.

Les propriétés d'émissivité de la couche de Cu₂Se permettent de suivre cette transition par un procédé d'End Point Detection (EPD) [Kohara]. Le Cu₂Se en surface de la couche de Cu(In,Ga)Se₂ est plus émissif que les autres phases en présence, aussi à température égale, la puissance de chauffe augmente. Le temps durant lequel le matériau est excédentaire en cuivre est déterminant pour les propriétés du Cu(In,Ga)Se₂, notamment sur sa rugosité [Couzinié-Devy 2]. Pour les échantillons qui seront étudiés dans ce travail, ce temps correspond à une montée de la puissance de chauffe de 4%, plus 5 minutes de recuit sous flux de Se, pour laisser la composition s'harmoniser.

Comme présenté en I.A.3, la présence d'une phase secondaire de Cu₂Se anéantit les performances photovoltaïques des dispositifs, il convient alors de cesser l'apport en cuivre, pour venir redéposer des éléments III jusqu'à ce que la composition finale soit déficitaire en cuivre ($y \approx 0,90$), ce qui est appelé étape 3. C'est lors de cette étape que se forme l'OVC, couche déficitaire en cuivre en surface du Cu(In,Ga)Se₂ qui participe aux performances photovoltaïques de ce matériau. Les différents flux sont calibrés pour obtenir une valeur globale de $x = \frac{[Ga]}{[In]+[Ga]} \approx 0,30$. Les flux relatifs, la température du substrat et la composition en cuivre au cours du dépôt sont résumés dans la figure 2.2.

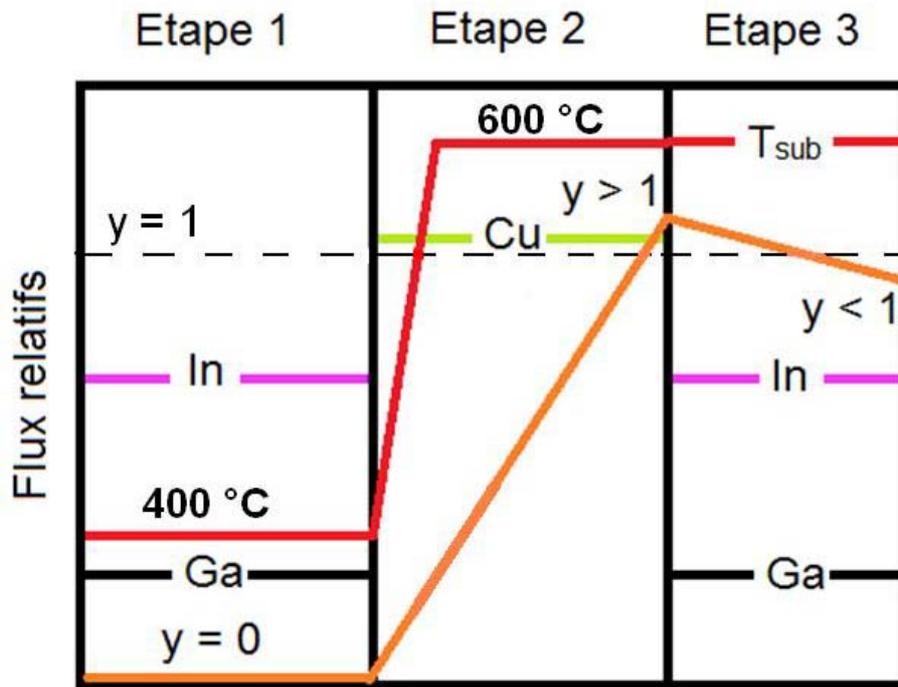


Figure 2.2 : Représentation qualitative des flux de matériaux et de la température du substrat pendant un dépôt en 3 étapes bitherme. Le flux d'indium est en violet, de gallium en noir et de cuivre en vert. La température du substrat est en rouge et la composition en cuivre ($y = \frac{[Cu]}{[In] + [Ga]}$) est en orange.

Une fois obtenues, les couches de Cu(In,Ga)Se_2 ont été caractérisées par MEB pour voir leur morphologie. Les images obtenues sont présentées dans la figure 2.3.

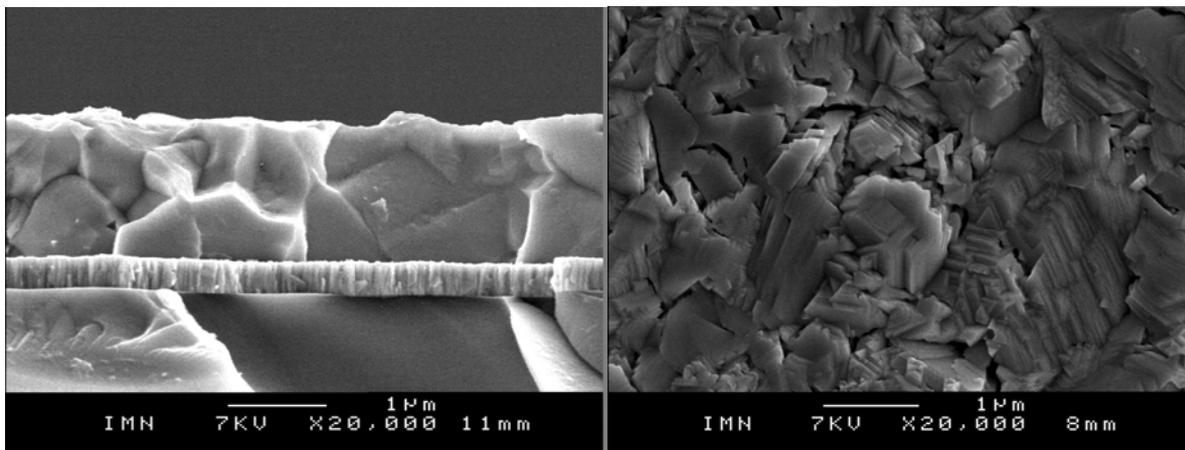


Figure 2.3 : Coupe et vue du dessus d'une couche mince standard de Cu(In,Ga)Se_2

Les couches de Cu(In,Ga)Se_2 obtenues présentent quelques rares crevasses en surface et une rugosité arithmétique, qui correspond à la moyenne des écarts observés entre la ligne moyenne et le profil, inférieure à 100 nm. La vue en coupe de la couche de Cu(In,Ga)Se_2 montre une taille de grains pouvant aller jusqu'au micromètre.

La composition des couches a été mesurée par EDX et montre qu'il existe des gradients de composition en fonction de la position du substrat par rapport aux sources métalliques. La figure 2.4 représente les rapports x et y calculés en fonction de la position de l'échantillon dans la machine de dépôt. Ces gradients n'auront pas de conséquence sur les performances à l'échelle d'une cellule.

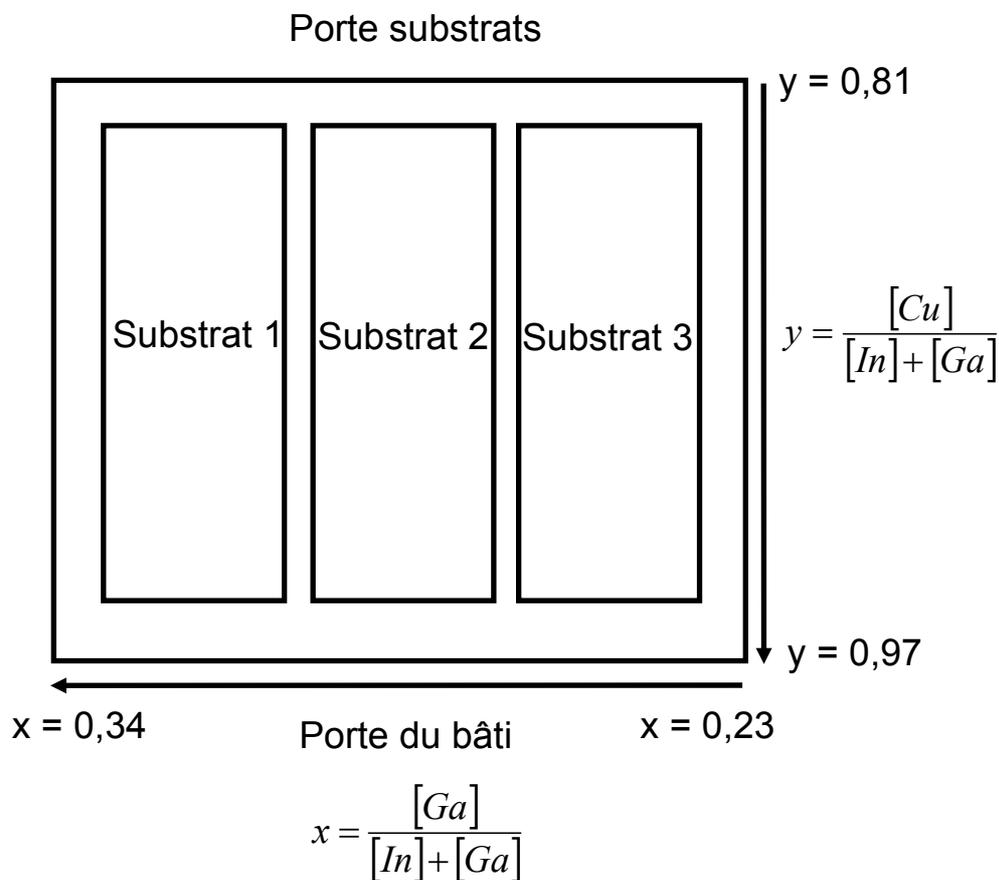


Figure 2.4 : Composition de l'absorbeur en fonction de la position de l'échantillon dans le bâti de dépôt

A.3 : Dépôt des couches tampon In_2S_3 co-évaporées

L'étude présentée dans ce travail porte sur les couches tampon alternatives à base de sulfure d'indium co-évaporé. Les couches étudiées sont déposées sur les absorbeurs qui ont été décrits dans

la partie II.A.1. D'après la littérature, l'exposition à l'air de la surface du Cu(In,Ga)Se_2 entraîne la formation d'oxydes de surface de composition In-O, Se-O et Ga-O, mais également l'accumulation de sodium comme il a été montré en I.B [Gall]. Pour s'assurer que le dépôt de la couche tampon est effectué sur une surface non contaminée, les substrats Verre/Mo/CIGSe sont traités par un bain d'ammoniaque pendant 2 minutes. Ces substrats sont coupés en 3 bouts de 2,5 cm par 2,5 cm, ce qui permet d'obtenir des échantillons sur lesquels seront réalisés huit cellules, multipliant ainsi les études possibles sans changer le dépôt de Cu(In,Ga)Se_2 . Le bâti de dépôt utilisé pour la synthèse de ces couches tampon est présenté dans la figure 2.5.

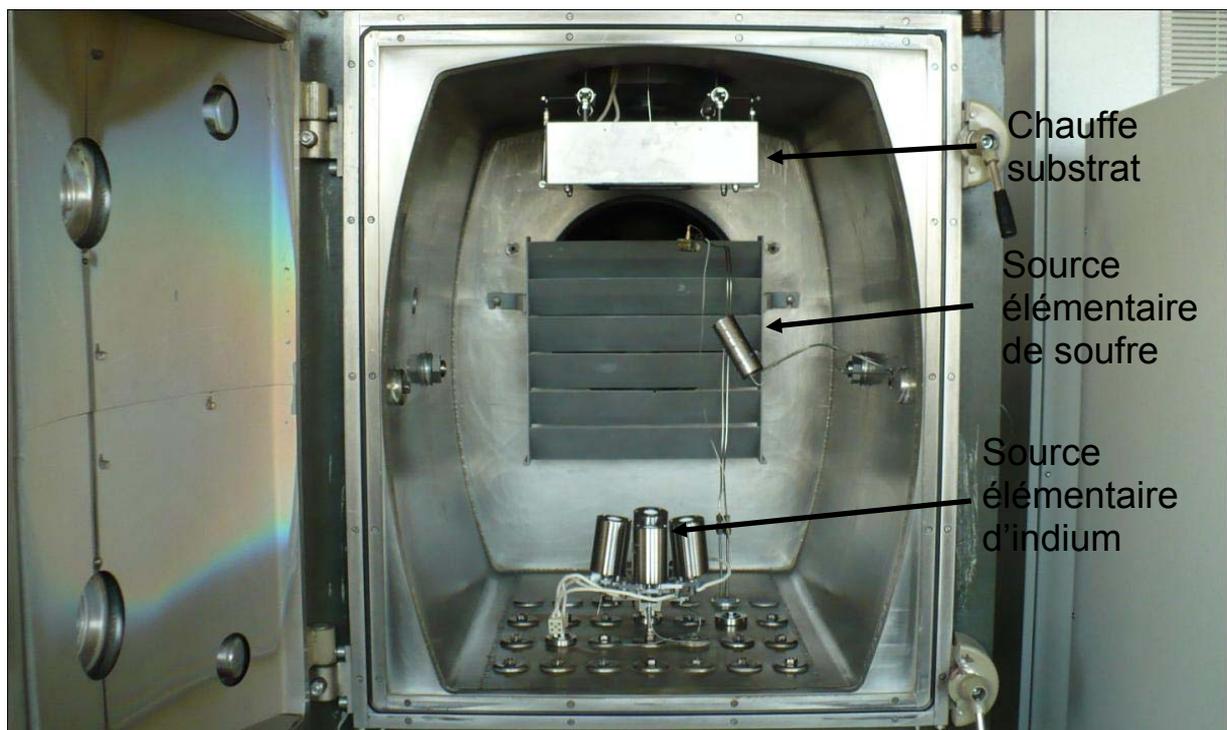


Figure 2.5 : Photographie de l'intérieur du bâti de dépôt des couches tampon à In_2S_3

Le bâti utilisé pour les dépôt d' In_2S_3 est de même conception que celui de Cu(In,Ga)Se_2 . Lors des synthèses réalisées pour cette étude, la vitesse de dépôt de l'indium a été fixée à 10 nm/min, ce qui permet de contrôler simplement l'épaisseur de la couche déposée par la durée du dépôt, qui sera donc le premier degré de liberté sur lequel portera l'étude. Le flux d'évaporation du soufre est aussi fixe et en large excès par rapport à la valeur stœchiométrique, aux alentours de 100 nm/min. Enfin, le chauffe substrat permet un contrôle de la température du dépôt, prise comme le deuxième paramètre dont l'influence sera étudiée dans ce travail.

Le dépôt commence par un préchauffage de la source de soufre. Due à la dynamique des sources, cet élément met du temps avant de commencer à s'évaporer, aussi le préchauffage dure 30 minutes. La source d'indium est ensuite amenée à température. Durant tout ce temps de préparation au dépôt, le substrat de Verre/Mo/CIGSe n'est pas chauffé. Le Cu(In,Ga)Se_2 ne doit pas être chauffé sous vide pendant de trop longues périodes, le dépôt se passant à des températures pouvant aller au-delà de $200\text{ }^\circ\text{C}$, sous peine d'observer une désorption de sélénium provoquant l'apparition de lacunes de Se en surface, et dégradant les performances des dispositifs obtenus. La source de soufre est celle qui est la moins portée en température dans le bâti. Elle subit donc des influences thermiques de la part de l'ensemble des autres éléments du bâti de dépôt, ce qui rend un contrôle fin du flux d'évaporation du soufre impossible. Le soufre sera donc toujours en excès durant les dépôts effectués dans ce travail.

L'épaisseur des dépôts est vérifiée par profilométrie, sur un substrat de verre nu parallèle au substrat Verre/Mo/CIGSe. Il existe des variations en épaisseur suivant la position de l'échantillon, représenté dans la figure 2.6. Ces variations ne portent pas à conséquence à l'échelle d'une cellule. Des images MEB des couches In_2S_3 obtenues, déposées sur Cu(In,Ga)Se_2 sont montrées dans la figure 2.7.

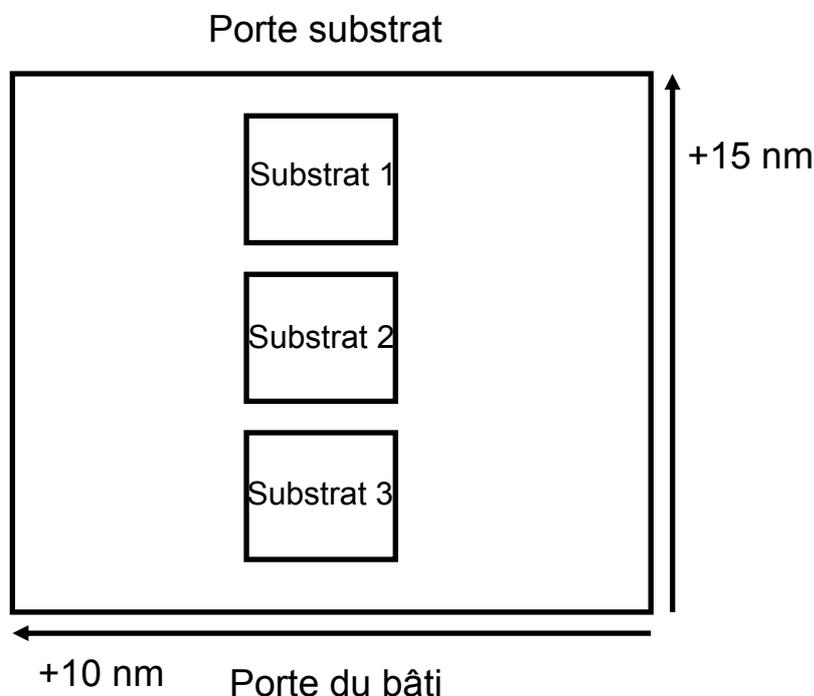


Figure 2.6 : Epaisseur de la couche tampon en fonction de la position de l'échantillon dans le bâti de dépôt

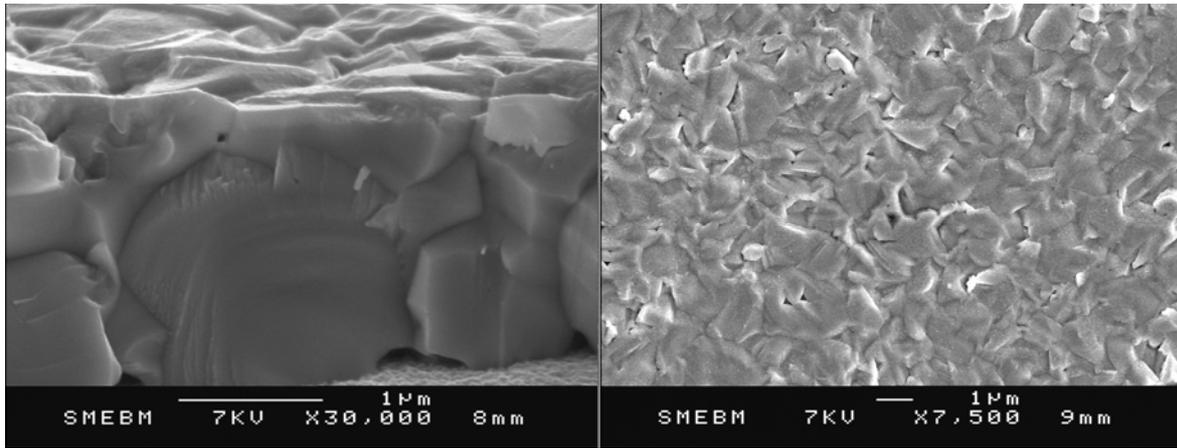


Figure 2.7 : Coupe et vue du dessus d'une couche mince de Cu(In,Ga)Se_2 avec couche tampon In_2S_3

La couche tampon In_2S_3 est très difficile à discerner sur ces images, mesurer son épaisseur par cette méthode semble impossible. La technique utilisée pour vérifier les propriétés structurales de cette couche est la spectroscopie Raman, détaillée dans la partie C de ce chapitre.

B : Diffraction des rayons X

B.1 : Principe

Les milieux cristallins sont caractérisés par la répétition à l'identique d'un motif atomique, la maille, dans les 3 directions de l'espace. Cet arrangement périodique permet de définir des plans d'atomes, appelés plans réticulaires, parallèles les uns aux autres. Lorsque ces plans sont bombardés par des rayons X de longueur d'onde suffisamment faible, c'est-à-dire de l'ordre du paramètre de maille, il peut apparaître un phénomène de diffraction de ces rayons X. Les rayons X diffractés par les plans réticulaires doivent former des interférences constructives pour être détectés, et doivent donc satisfaire une condition géométrique appelée condition de Bragg, définie par Bragg en 1912 et formulée comme suit :

$$\Delta x = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{éq.5})$$

Où Δx représente la différence de chemin optique entre 2 rayons X diffractés par des plans successifs, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport au plan réticulaire, d l'espace inter-réticulaire (espace entre 2 plans), n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X.

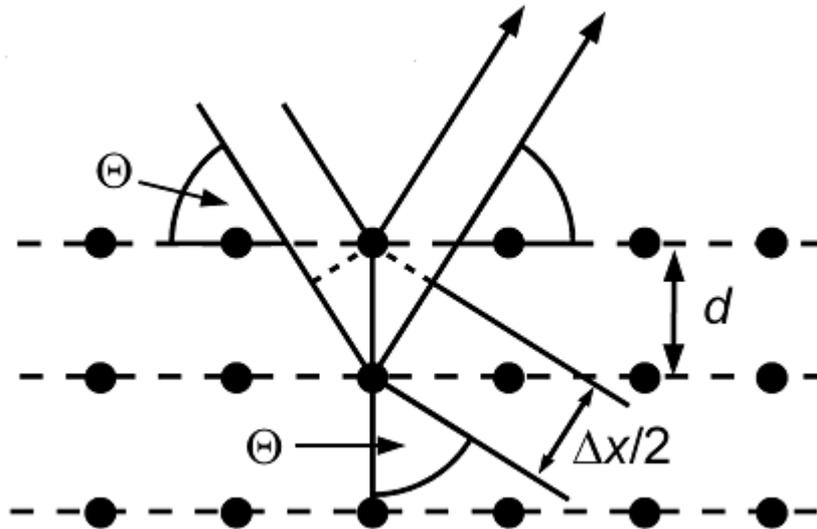


Figure 2.8 : Représentation schématique de la géométrie considérée pour l'obtention des conditions de Bragg.

Cette condition de Bragg définit à quel angle θ_{hkl} une réflexion va apparaître dans le diagramme de rayons X pour des plans réticulaires d'espacement d_{hkl} (hkl étant ici les indices de Miller du plan en question). La position et l'intensité des pics observés sur le diagramme obtenu sont caractéristiques de chaque matériau analysé. Des diagrammes de référence, effectués sur poudres, ont été répertoriés dans la littérature et montre la signature théoriquement obtenue lorsqu'un matériau donné est analysé par cette technique. Ces références sont répertoriées dans les fiches JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Dans le cas des matériaux analysés dans cette étude, plusieurs fiches seront utilisées comme référence pour l'indexation des pics. La fiche JCPDS 35-1102 pour le $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ servira pour le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. L'attribution sera faite par comparaison avec cette fiche, en tenant compte du fait qu'il peut exister un léger décalage en fonction du taux de gallium. Comme il a été présenté au I.A.3, l'introduction de gallium dans la structure CuInSe_2 réduit la taille de la maille, décalant donc le diagramme vers les grands angles. Par exemple la réflexion (112) apparaît à $26,7^\circ$ dans le cas du

CuInSe₂ (fiche JCPDS 23-0209), 26,9° dans le cas du Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})Se₂ et 27,8° dans le cas du CuGaSe₂ (fiche JCPDS 35-1100). Il est donc possible d'obtenir une information sur la composition du matériau par l'intermédiaire de cette technique. L'information obtenue porte sur le volume de l'échantillon.

Lorsque l'analyse porte sur une cellule complète (empilement Verre/Mo/CIGSe/Couche tampon/i-ZnO/ZnO:Al), il convient de tenir compte d'autres contributions que celles du Cu(In,Ga)Se₂ pour indexer l'intégralité du diagramme. La réflexion (110) du molybdène est très intense et apparaît à 40,5° (fiche JCPDS 42-1120), la réflexion (002) du ZnO apparaît à 34,4° (fiche JCPDS 89-1397) et la réflexion (111) de la grille de collecte en aluminium apparaît à 38,4° (fiche JCPDS 85-1327), puisque ces mesures ont été réalisées sur des cellules complètes. Les couches tampons CBD-CdS sont trop minces et trop peu cristallisées pour apparaître sur ce diagramme. Les couches tampons In₂S₃ font apparaître trois réflexions à 14,2 ; 27,4 et 33,2° (fiche JCPDS 25-0390) correspondant aux plans (103), (109) et (0012) respectivement.

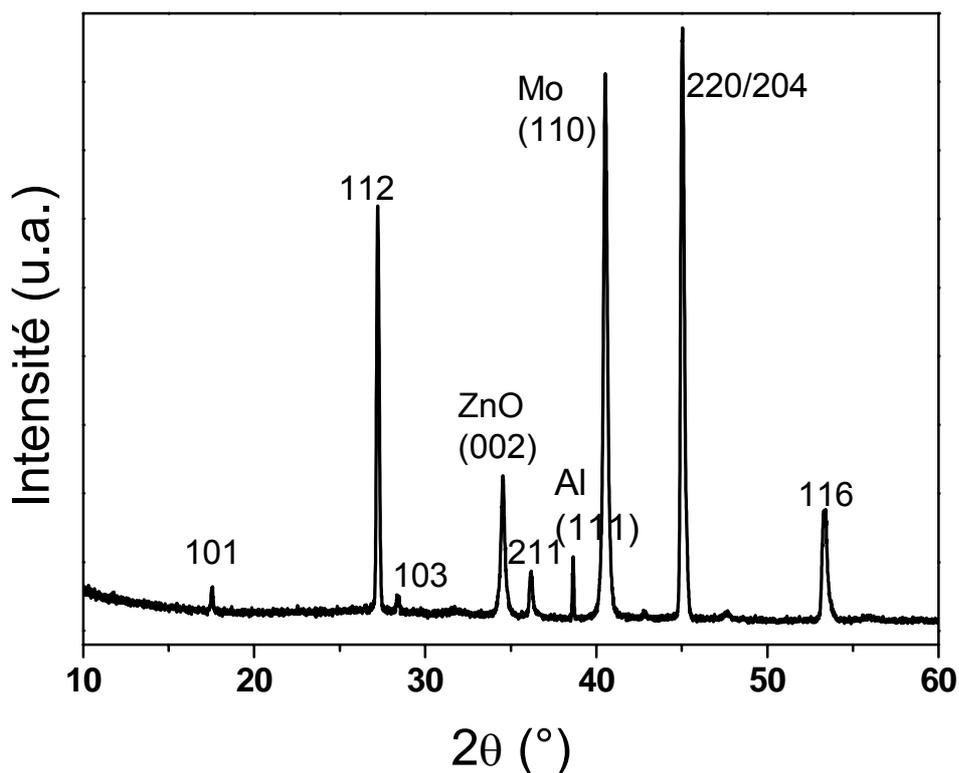


Figure 2.9 : Diagramme de rayons X d'une cellule complète à base de Cu(In,Ga)Se₂

La combinaison de tous les matériaux de cet empilement permet d'obtenir un diagramme dont la forme sera proche de celle présentée dans la figure 2.9. Une analyse par DRX a été effectuée sur ces

échantillons. Pour ce travail, un appareil D8000 avec monochromateur a été utilisé, en configuration Bragg-Brentano (L'émetteur de rayon X et le détecteur se déplacent en même temps). Les analyses ont été effectuées dans le domaine angulaire 10-60°, par pas de 0.033°. L'acquisition a été faite en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre à 1,5406 Å.

B.2 : Orientation préférentielle

La fiche JCPDS 35-1102 présente un diagramme dans le cas d'une poudre où toutes les orientations possibles sont présentes de manière aléatoire. Dans le cas d'un dépôt fait en couche mince il se peut qu'une orientation apparaisse de manière préférentielle à travers la couche. C'est le cas pour le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Lorsque le dépôt est fait sur un substrat Verre/Mo, comme c'est le cas dans notre étude, la couche mince obtenue est généralement très fortement orientée selon l'axe (112). Cette orientation peut tout de même varier en fonction de nombreux paramètres tels que : l'orientation du précurseur [Contreras 3], l'apport en sodium ou en sélénium durant la croissance, le procédé de dépôt [Couzinié-Devy]. Notamment l'absence de sodium amène à une orientation (220) alors que sa présence permettra d'obtenir une orientation aléatoire ou (112).

Afin de quantifier cette orientation un coefficient de texturation est calculé, appelé facteur de Lotgering [Lotgering]. Il est défini comme suit :

$$F(hkl) = \frac{P(hkl) - P_0(hkl)}{1 - P_0(hkl)} \quad (\text{éq.6})$$

Où $P(hkl)$ représente le rapport des intensités intégrées des réflexions (hkl) sur la somme des intensité intégrées de toutes les réflexions. $P_0(hkl)$ représente le rapport équivalent pour une poudre orientée aléatoirement.

Il est arbitrairement défini que lorsque ce facteur est supérieur à 0,2 en valeur absolue, le matériau présente une orientation préférentielle, pour la réflexion pour laquelle le calcul a été effectué. L'intensité de chaque pic de diffraction est extraite d'ajustement réalisé à l'aide d'un programme de calcul, ici Matlab. L'ajustement des pics de diffraction²² est réalisé à l'aide d'une fonction, dite de pseudo-Voigt. Ce type de courbe est une somme pondérée entre une Lorentzienne et une Gaussienne, dont les formules sont respectivement :

$$L(x) = A \cdot \frac{L^2}{L^2 + (x - C)^2} \quad (\text{éq.7})$$

et :

$$G(x) = A \cdot \exp\left[-0,5 \cdot \left(\frac{x - C}{L}\right)^2\right] \quad (\text{éq.8})$$

avec A l'amplitude de la courbe, L la largeur à mi-hauteur et C le centre.

Pour obtenir un pseudo-Voigt, il suffit de faire la somme pondérée de ces deux courbes :

$$Ps(x) = G(x) \cdot (1 - \alpha) + L(x) \cdot \alpha \quad (\text{éq.9})$$

Avec G(x) une fonction Gaussienne, L(x) une fonction Lorentzienne et α un paramètre pouvant varier de 0 à 1.

Il est possible de calculer l'intensité intégrée de ces courbes par les calculs suivants :

$$I_l = \pi \cdot A \cdot L = \int L(x) dx \quad (\text{éq.10})$$

$$I_g = \sqrt{2\pi} \cdot A \cdot L = \int G(x) dx \quad (\text{éq.11})$$

Où I_l et I_g sont les intensités intégrées d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne respectivement.

Un exemple d'ajustement, réalisé pour la réflexion (116) du diagramme de la figure 2.9, est présenté dans la figure 2.10 :

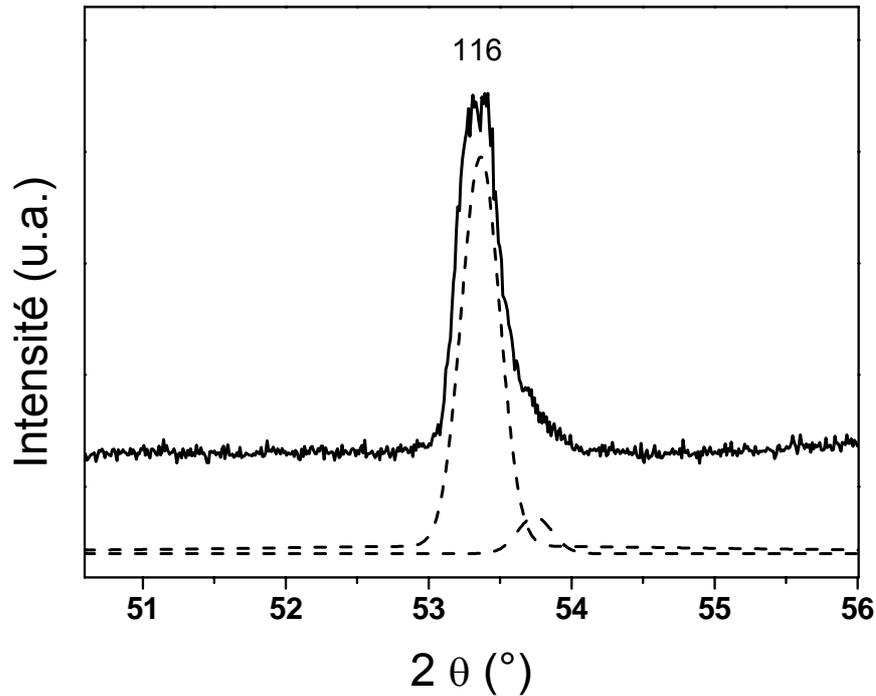


Figure 2.10 : Zoom sur la réflexion (116) du diagramme de rayons X présenté dans la figure 2.4 (en trait plein). Les courbes en pointillés représentent les pseudo-voigt utilisées lors de l'ajustement de ce pic de diffraction.

Il apparaît deux contributions dans ce pic de diffraction. Les raisons de l'apparition d'un épaulement aux grands angles est connu dans le cas du CIGSe et sera discuté dans la suite de ce chapitre.

Une fois tous les pics ajustés, et toutes les intensités obtenues, il est alors possible de calculer le facteur de Lotgering. Par exemple, si le calcul est effectué pour l'échantillon présenté dans la figure 2.2, une valeur de 0,39 pour la réflexion 220 est obtenue, ce qui indique une forte orientation préférentielle dans cette direction.

B.3 : Influence du sodium sur le diagramme de rayons X

Il est possible, à partir du diagramme de rayons X, d'obtenir une information sur la présence du sodium dans le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, même s'il n'est pas directement visible dans le diagramme. En effet, les effets du sodium sur le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ont été discuté au I.B. Une présence plus grande de sodium au sein de l'absorbeur peut donc se manifester à la fois par une orientation préférentielle (220) et par un gradient de composition en gallium plus prononcé.

Au niveau du diagramme de rayons X, cela se traduira par un épaulement plus important des pics de diffraction. Les pics, notamment celui de la réflexion (116), présentent un épaulement vers les grands angles. Comme il a déjà été discuté, l'introduction de gallium dans la structure CuInSe_2 réduit la taille de la maille, décalant donc le diagramme vers les grands angles. La contribution aux plus petits angles est cohérente avec l'existence du *notch*, le minimum de concentration en gallium. L'augmentation progressive de cette concentration à travers la couche, qui crée un décalage dans la position des pics, est retranscrite dans le diagramme par un épaulement des pics. Donc plus l'épaulement sera prononcé, ce qui veut dire plus la distance entre les deux contributions qui forment le pic sera grande, plus le gradient sera important, ce qui sera peut-être dû à une plus grande concentration de sodium.

C : Spectroscopie Raman appliquée à l'étude des échantillons de structure $\text{CIGSe}/\text{In}_2\text{S}_3$

C.1 : Principe

L'étude des interactions ondes/matière a débuté à la fin du XIX^{ème} siècle par Rayleigh. Il a montré que l'intensité de la lumière diffusée par des particules en suspension dans des milieux de permittivités différentes était dépendante de la fréquence de cette lumière, établissant pour la première fois la relation $I_s \propto \lambda^{-4}$, connue sous le nom de Loi de Rayleigh [Rayleigh]. C'est en 1923 que Raman a observé pour la première fois la diffusion inélastique de la lumière, en étudiant les processus de diffusion de la lumière par le benzène. Il a été découvert que la lumière diffusée présentait de fines bandes disposées de façon symétriques autour de la fréquence de la lumière incidente, avec des décalages identiques à certaines vibrations infrarouges. Cet effet, décrit théoriquement par Smekal en 1923, est connu sous le nom d'effet Raman.

La spectroscopie Raman est basée sur ce principe. L'échantillon à analyser est illuminé par un faisceau monochromatique et la lumière diffusée analysée en fréquence. Les photons incidents interagissent avec le matériau afin de créer des photons diffusés et, le cas échéant, créent (processus Stokes) ou détruisent (processus anti-Stokes) des phonons dans le matériau. Ces phénomènes entraînent un décalage en fréquence de la lumière diffusée, vers de plus basses énergies dans le cas d'un processus Stokes, et vers les plus hautes énergies dans le cas d'un processus anti-Stokes. Les

processus anti-Stokes ayant une probabilité d'existence plus faible, l'analyse est généralement faite en configuration Stokes.

Cette technique d'analyse permet donc d'obtenir une représentation, pour le matériau analysé, des modes de vibration dont il dispose, caractéristiques des liaisons présentes en son sein. La classification et la prédiction de l'existence de ces modes de vibration se fait par l'intermédiaire de la théorie des groupes, qui ne sera pas développée ici mais qui est expliquée dans de nombreux livres de physique [Gilmore].

Lors de l'acquisition des spectres, un appareil Jobin-Yvon T64000 a été utilisé, et la mesure a été faite en rétrodiffusion (c'est-à-dire que le détecteur et l'émetteur se trouvent au même endroit) en configuration micro-Raman. Le laser argon a une longueur d'onde de 514,5 nm. Un filtre a été ajouté sur le chemin du laser afin d'éviter que des raies parasites dues à ce laser ne viennent perturber le spectre. Il s'agit d'un laser vert, qui permet de faire des mesures sur des cellules complètes (sur lesquelles ont été déposées la fenêtre optique de ZnO) sans perturbations du spectre. En effet, le ZnO a une valeur de bande interdite élevée et n'absorbe pas cette longueur d'onde. La surface analysée est de l'ordre de quelques μm , la puissance du laser a été réglée à 200 mW. Il n'a pas été observé de décalage dans le spectre durant une exposition prolongée à cette puissance. Avec ce type de laser, et à cette puissance, la pénétration de rayon peut être estimée autour de 150 nm [Saad]. La spectroscopie Raman permet donc bien d'obtenir des informations sur les couches fines de surface, que sont la couche tampon et l'OVC (*Ordered Vacancy Compound*, définit au I.A.2).

La zone d'acquisition, en nombre d'onde, a été définie de 100 à 500 cm^{-1} . Malgré l'existence de modes possible pour des nombres d'onde inférieurs à 100 cm^{-1} , il a été décidé de ne pas en faire l'acquisition en raison des limites imposées par le spectromètre. En effet les effets Raman ont de faibles probabilités d'existence, leur intensité est donc très faible par rapport à la raie Rayleigh (correspondant à une réflexion élastique, sans changement de l'énergie des rayons incidents). Afin de ne pas endommager les détecteurs disponibles sur l'appareillage, il est donc préférable d'être assez éloigné de cette raie, qui se trouve donc à 0 cm^{-1} .

C.2 : Modes de vibrations des différents matériaux utilisés

Pour les échantillons qui seront présentés dans cette étude, trois matériaux sont principalement à considérer. Le CuInSe_2 , l' In_2S_3 et le CuIn_3Se_5 , qui est nommé OVC, visible par spectroscopie Raman. Le tableau 2.1 présente un récapitulatif des modes Raman fournis par la littérature pour ces trois composés, ce qui servira de base pour les ajustements des spectres, et issus des références [Rincon] [Rincon 2] et [Kambas] pour chaque composé respectivement. L'acquisition des spectres ne sera faite dans ce travail qu'entre 100 et 500 cm^{-1} , seuls les modes compris entre ces valeurs seront donc considérés.

Modes CuInSe_2	Position (cm^{-1})	Modes In_2S_3 (non donnés dans la référence)	Position (cm^{-1})	Modes CuIn_3Se_5	Position (cm^{-1})
B1	124	-	102	B1	130
A1	174	-	113	A1	156
E	206	-	137	E	192
B2,E	215	-	180	B2,E	202
B2,E	231	-	196	B2,E	222
E	259	-	217	E	236
		-	244		
		-	266		
		-	306		
		-	326		
		-	367		

Tableau 2.1 : Répertoire des modes visibles en spectroscopie Raman pour les matériaux CuInSe_2 [Rincon], CuIn_3Se_5 [Rincon 2] et In_2S_3 [Kambas]

Le mode le plus intense dans le cas des chalcopyrites ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et CuIn_3Se_5) est le mode A1. Pour l' In_2S_3 les modes les plus intenses sont à 244, 266, 306 et 326 cm^{-1} .

D'après ce tableau il est donc possible de définir 3 zones lors des analyses des spectres Raman. La première zone, de 100 à 200 cm^{-1} , est attribuée aux composés séléniés, c'est-à-dire les modes A1 de l'absorbeur (174 cm^{-1}) et de la surface (OVC) à 156 cm^{-1} . Une ou plusieurs autres contributions de faibles intensités sont sentées apparaître entre 180 et 200 cm^{-1} . Il faudra en tenir dans l'ajustement des spectres, mais aucune information n'en sera tirée, dans la mesure où il est difficile de savoir si ces modes doivent être attribués à l'OVC (192 cm^{-1}) ou à l' In_2S_3 (180 et 196 cm^{-1}). Cette zone sera définie par la suite comme la zone relative aux composés séléniés.

La deuxième zone se trouve entre 200 et 300 cm^{-1} . Tous les composés impliqués ont des modes apparaissant entre ces nombres d'onde. Les superpositions rendant l'attribution difficile, leur ajustement ne sera pas fait en détails, et aucune conclusion ne pourra être tirée des variations sur cette partie du spectre.

Enfin, la troisième zone se situe entre 300 et 400 cm^{-1} . Seules des contributions de l' In_2S_3 sont visibles à ces nombre d'onde, et il s'agit des plus intenses pour ce matériau, rendant l'analyse de chaque constituant de la structure CIGSe/ In_2S_3 possible. Cette zone sera définie dans la suite de ce document comme la zone relative aux composés soufrés.

C.3 Ajustement des spectres

Afin d'extraire les différentes caractéristiques de chaque contribution du spectre (amplitude, position...) des ajustements des spectres ont été réalisés. Le spectre obtenu expérimentalement a été approximé par un ensemble de courbes, dont la somme se doit d'être au plus proche de la forme du spectre expérimental. Afin de faire varier les paramètres et de réaliser l'ajustement, un programme de calcul a été utilisé, ici sous Matlab.

La forme du spectre a été reproduite en utilisant une somme de Gaussienne et de Lorentzienne, dont les équations ont été définies au II.B.2. Un exemple de spectre pouvant être obtenu pour une cellule solaire à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est présenté dans la figure 2.11, avec l'ensemble de courbes permettant de réaliser l'ajustement.

L'ajustement comporte des contributions pour le mode A1 de l'OVC, le mode A1 du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, et les trois modes de l' In_2S_3 apparaissant au-delà de 300 cm^{-1} . Ces pics sont représentés par des Lorentziennes, dont la forme permet une meilleure définition des positions. Les trois modes entre 200 et 300 cm^{-1} ont été ajustés en utilisant des Gaussiennes. Les pieds de ces courbes étant moins larges, cela permet d'éviter un débordement de cette partie du spectre, peu importante pour l'analyse du fait du grand nombre de superpositions pouvant y intervenir, de perturber le reste de l'ajustement.

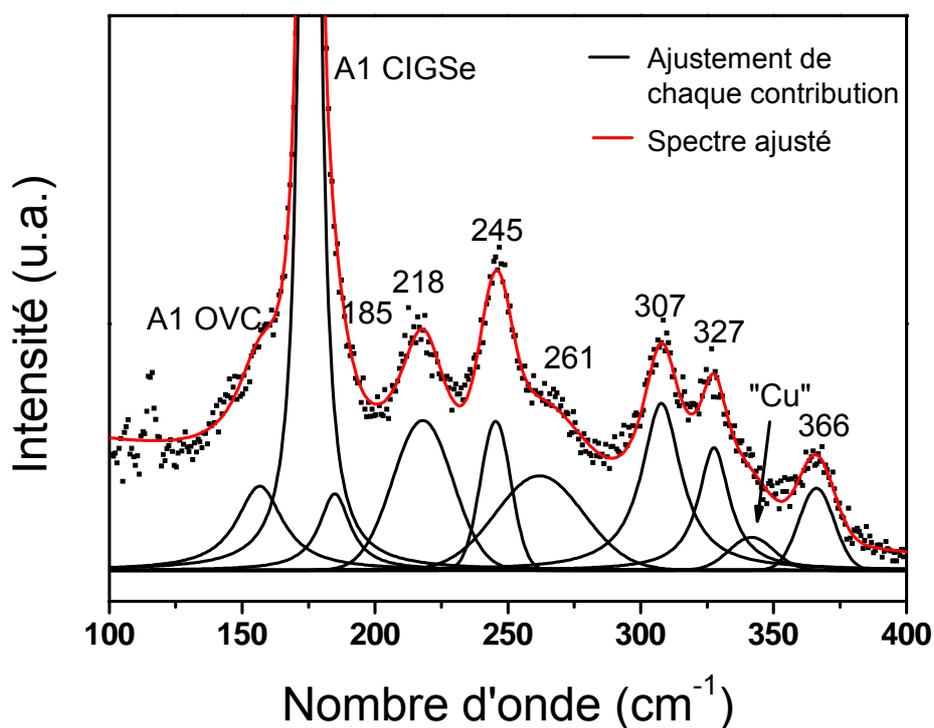


Figure 2.11 : Spectre de spectroscopie Raman d'une cellule complète avec couche tampon In_2S_3 .

En utilisant seulement ces huit courbes, l'ajustement n'est pas optimal. Il existe une contribution dans le pied du pic A1 du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, à 185 cm^{-1} , dont il est impossible de discriminer si elle est due à l'OVC ou à In_2S_3 . Enfin, dans la partie du spectre relative aux composés soufrés, il existe une quatrième contribution qui n'est pas attribuée dans les spectres de référence de In_2S_3 . Ce pic est très important pour les analyses qui suivront dans ce document. Il est relatif à l'introduction de cuivre dans la structure de In_2S_3 , et fera l'objet d'une étude particulière dans le chapitre III. Il sera désigné dans la suite comme le pic « Cu ».

Un spectre standard de CuInSe_2 montre une vibration principale, le mode A1, à 174 cm^{-1} et d'autres modes à 208, 214 et 230 cm^{-1} [Garcia]. Ces modes se décalent vers les grands nombres d'ondes avec l'ajout de gallium, dans le cas du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, jusqu'à une valeur de 184 cm^{-1} pour le mode A1 [Rincon]. Le taux de cuivre a aussi une influence sur le spectre, un CuInSe_2 déficitaire en cuivre verra son mode A1 se décaler vers les plus petits nombres d'onde de 1 ou 2 cm^{-1} . Dès que le déficit en cuivre devient trop important (composition $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$), la vibration de la liaison change. Le mode principal apparaît alors à 156 cm^{-1} et continue de se décaler jusqu'à 151 cm^{-1} ,

dans le cas du CuIn_5Se_8 . Les modes caractéristiques du CuIn_3Se_5 , composition théorique de l'OVC, apparaissent à 153 et 194 cm^{-1} [Xu].

Le CdS est visible par spectroscopie Raman et a une contribution très intense à 305 cm^{-1} [Boone]. Il est possible de tirer une information qualitative de la qualité cristalline d'une couche par spectroscopie Raman. En effet un matériau très polycristallin aura de nombreux défauts de liaison, qui auront donc une certaine variabilité en taille. La spectroscopie Raman se basant sur l'oscillateur harmonique existant au sein de chaque liaison, si sa longueur varie, un étalement des pics sera observé. Des contributions très larges sont donc le signe d'une possible mauvaise cristallinité du matériau.

D. Mesures opto-électriques

Les performances électriques des dispositifs étudiés dans ce document sont des paramètres qu'il est important d'étudier. Pour ce faire deux techniques seront principalement utilisées : les caractéristiques courant-tension, à température ambiante ou en fonction de la température, et le rendement quantique en fonction de la longueur d'onde. La partie suivante traitera donc de ces techniques.

D.1 : Caractéristiques courant-tension

Les caractéristiques courant-tension, notées $I(V)$ ou $J(V)$ selon qu'elles soient relatives au courant total (exprimée en [A]) ou à la densité de courant (exprimée en [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]) en fonction de la tension appliquée, sont des méthodes de caractérisation électrique standard d'importance dans le cas des dispositifs photovoltaïques, dans la mesure où elles permettent d'évaluer les performances des dispositifs électriques.

Lorsque cette mesure est effectuée à l'obscurité, elle donne des informations sur la qualité de la jonction p-n et les pertes résistives. Sous illumination, il est possible d'évaluer les performances de la cellule solaire au travers des paramètres caractéristiques du dispositif, c'est-à-dire la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF). Ces paramètres sont extraits des courbes obtenues lors de la mesure. La source utilisée pour éclairer la cellule dans ce document reproduit approximativement le spectre solaire AM1.5G.

Lors de ces mesures, la cellule solaire est considérée comme un dispositif électrique pouvant être modélisé par un circuit équivalent, avec un nombre minimum de composants afin de pouvoir interpréter les performances électriques obtenues. De manière générale, le modèle utilisé dans le cas des cellules solaires contient une ou deux diodes. Pour le cas particuliers des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 avec couche tampon CdS, le modèle « une diode » représenté dans la figure 2.12 est admis et suffisant, la plupart du temps, pour expliquer le comportement électrique de ces cellules. Le circuit équivalent correspondant à ce modèle contient les éléments suivants :

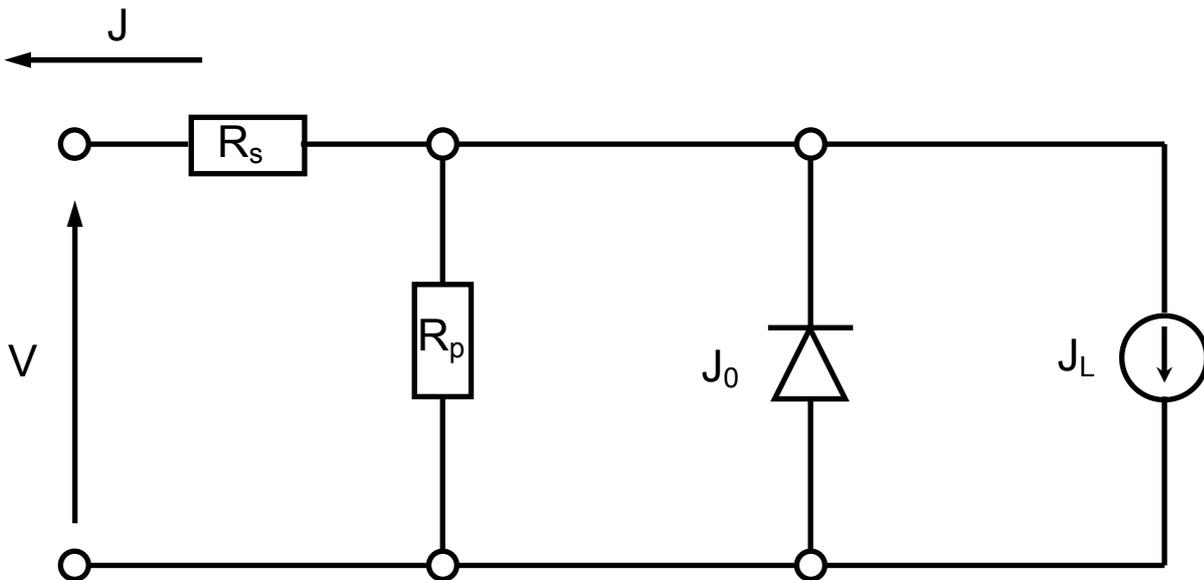


Figure 2.12 : Modèle électrique « une diode » équivalent à un dispositif photovoltaïque à base de couche mince Cu(In,Ga)Se_2

- Une diode modélisant la jonction p-n, caractérisée par un courant de saturation de densité J_0 et de facteur d'idéalité A , qui détermine la densité de courant J_D de la diode en fonction de la tension appliquée.
- Une source de courant représentant le courant généré par la cellule solaire sous illumination (J_L), qui sera dans ce cas considéré comme dépendant de la polarisation du dispositif, bien que cela ne soit généralement pas le cas pour les cellules solaire en couches minces où $J_L = J_L(V)$.

- Une résistance série, nommée R_s , modélisant les effets résistifs de transport électronique, comme la résistance due aux contacts avant et arrière et la résistivité intrinsèque des couches minces semi-conductrices constituant la cellule solaire.
- Une résistance parallèle, aussi appelée shunt et notée R_{sh} , représentant les autres pertes électroniques, comme les shunts possibles créées le long des joints de grain ou les courants latéraux sur les bords de l'échantillon.

Le circuit équivalent présenté dans la figure 2.12 permet de définir une équation pour le comportement théorique des cellules solaires étudiées. En adaptant les paramètres de cette équation pour approximer au maximum la courbe expérimentale obtenue il est possible d'obtenir les caractéristiques de la cellule. L'expression du courant en fonction de la tension est alors :

$$J(V) = J_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot (V - R_s \cdot J(V))}{A \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] + \frac{V - R_s \cdot J(V)}{R_{sh}} - J_L \quad (\text{éq.12})$$

Avec q la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann et T la température à laquelle a été effectuée la mesure.

Le premier terme de cette équation représente la densité de courant de la diode, corrigée par un terme représentant les pertes dues à la résistance série. Le deuxième terme correspond à la densité de courant circulant à travers la résistance parallèle.

À l'obscurité, seul le courant de diode influe sur le courant de la cellule, qui peut alors s'écrire comme suit :

$$J_{diode}(V) = J_0(T) \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot V}{A \cdot k \cdot T}\right) \right] - 1 = J_{00} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{A \cdot k \cdot T}\right) \times \left[\exp\left(\frac{q \cdot V}{A \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (\text{éq.13})$$

Où E_a définit une énergie d'activation et J_{00} est un pré-facteur quasi-indépendant de la tension et de la température. En se plaçant à $V = V_{oc}$, l'équation devient :

$$q \cdot V_{oc} = E_a - A \cdot k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{J_{00}}{J_L}\right) \quad (\text{éq.14})$$

L'énergie d'activation E_a correspond donc à la valeur maximale de V_{oc} pouvant être atteinte, lorsque la température tend vers 0 K.

Dans le cas des couches tampons alternatives au CdS, ce modèle est rarement suffisant pour expliquer complètement le comportement des cellules étudiées. Il n'existe d'ailleurs pas de modélisation poussée du comportement électrique des cellules avec couche tampon In_2S_3 co-évaporées. Ce modèle sera cependant utile pour extraire certaines informations, notamment dans le cas des $J(V,T)$.

Le rendement de conversion η est défini par les trois paramètres standards des caractéristiques $J(V)$ sous illumination. Il est possible de les extraire directement d'une courbe $J(V)$, comme cela est présenté dans la figure 2.13, si la puissance lumineuse incidente P_L est connue. Le V_{oc} correspond à la valeur de la tension à courant nul, le J_{sc} à la valeur du courant à tension nulle. Le FF représente le rapport entre l'aire du rectangle de diagonale (V_{oc} , J_{sc}) et l'aire d'un rectangle touchant le $J(V)$ au point de fonctionnement optimal. Ce point permet de définir P_{max} , qui sera la puissance maximale pouvant être tirée du dispositif. Le facteur de forme et le rendement sont obtenus comme suit :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (\text{éq.15})$$

Et

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_L} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_L} \quad (\text{éq.16})$$

Dans ce document, les FF des $J(V)$ obtenus ne seront pas discutés. L'origine des variations pouvant apparaître sur le facteur de forme est difficile à comprendre dans le cas bien connu et modélisé des couches tampons CdS. Dans celui des couches tampons alternatives, telles que les couches In_2S_3 , de nombreux paramètres peuvent influencer sur cette valeur, rendant les conclusions difficiles. Seuls seront donc considérés le V_{oc} et le J_{sc} lors des analyses électriques.

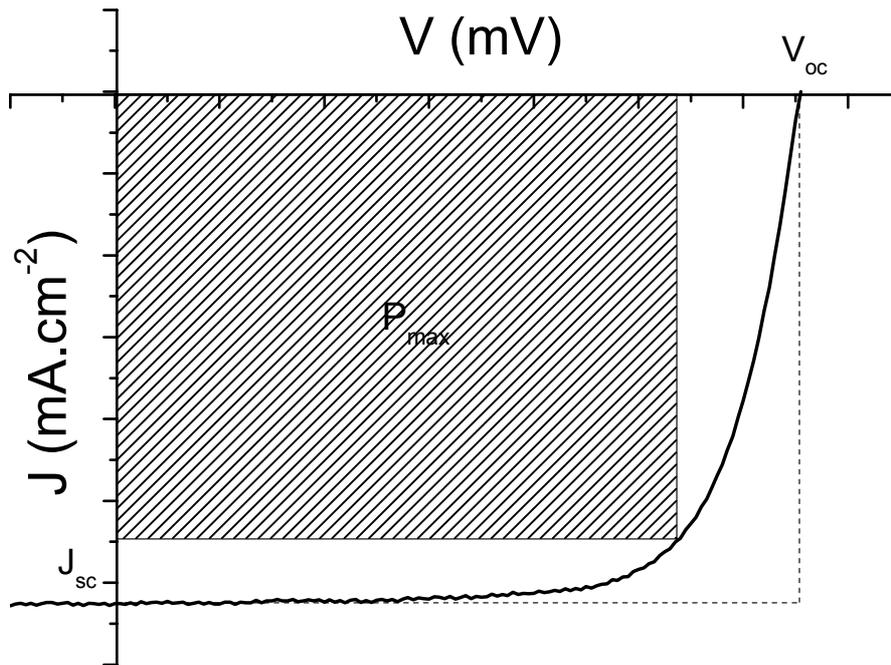


Figure 2.13 : Caractéristique $J(V)$ sous illumination

D.2 : Caractéristiques courant-tension en fonction de la température ($J(V,T)$).

Les caractéristiques $J(V)$ peuvent se faire en fonction de la température ($J(V,T)$). Ces mesures permettent d'étudier les mécanismes de transport électroniques responsables des performances des cellules, et notamment l'origine des recombinaisons des porteurs.

Les recombinaisons sont un phénomène, ayant lieu dans la cellule, par lequel un électron de la bande de conduction peut retourner dans la bande de valence, pour se recombiner avec un trou, sans participer au courant photo-généré. C'est un phénomène de retour à l'équilibre du dispositif, dû aux excès de trous et d'électrons qui sont induits par son comportement. Le courant total récolté sous illumination pour un dispositif réel peut alors être considéré comme la différence entre le courant généré, dépendant uniquement du flux de photons reçus, et le courant de recombinaison, qui dépend à la fois de l'illumination et de la tension appliquée.

Trois principaux types de mécanismes de recombinaisons sont recensés :

- Les recombinaisons radiatives : l'électron va se désexciter en émettant un photon dont l'énergie sera équivalente à la différence d'énergie subie par l'électron.

- Les recombinaisons Auger : il s'agit d'un transfert d'énergie d'un porteur à l'autre
- Les recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH) : elles font intervenir un ou plusieurs phonons du matériau pour participer à la désexcitation de l'électron. Ces mécanismes impliquent l'existence de défauts au sein du matériau ou aux interfaces. La nature très défectueuse du Cu(In,Ga)Se₂ fait que ces mécanismes sont prédominants dans les échantillons présentés dans ce travail.

Les recombinaisons peuvent avoir lieu à différents endroits dans la cellule. Trois voies de recombinaisons sont reconnues : au sein du volume de l'absorbeur, à la surface de l'absorbeur et à l'interface entre l'absorbeur et la couche tampon. Le taux de recombinaisons est lié à la densité de porteurs libres et à leur durée de vie.

Les analyses J(V,T) permettent théoriquement de différencier les différents mécanismes de recombinaison, grâce à l'exploitation des courbes J(V) à différentes températures. Comme il a été présenté précédemment, l'équation de la courbe J(V) tirée du modèle « une diode », lorsque $V = V_{oc}$, peut s'écrire :

$$q \cdot V_{oc} = E_a - A \cdot k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{J_{00}}{J_L} \right) \quad (\text{éq.14})$$

En considérant que le facteur d'idéalité A et le pré-facteur J₀₀ ont une dépendance en température très faible [Rau], il est alors possible d'obtenir l'énergie d'activation du dispositif E_a. Il suffit de tracer la courbe V_{oc} = f(T), qui devrait être une droite dont l'ordonnée à l'origine vaudra $\frac{E_a}{q}$. Cette énergie d'activation servira en première approximation à estimer les recombinaisons ayant lieu au sein du dispositif, sans qu'il soit possible de discriminer leur nature ou leur localisation. Lors de l'ajustement linéaire permettant de trouver cette énergie d'activation, les points aux plus hautes températures seront utilisés préférentiellement pour définir la droite V_{oc} = f(T). Des barrières peuvent apparaître au sein du dispositif, à basses températures, et modifier la valeur du V_{oc} indépendamment de l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation E_a est théoriquement proche de la valeur de bande interdite du matériau, E_g, en l'absence de recombinaisons. E_a < E_g est un signe de la présence de systèmes de

recombinaisons et plus la différence est grande, plus l'activité des centres recombinants aura un impact fort sur les dispositifs [Malstrom].

D.3 : Rendement quantique

Les mesure de rendement quantique ($QE(\lambda)$) permettent de caractériser le photocourant des cellules et de déterminer l'origine des pertes de J_{sc} . Il s'agit du rapport du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents, en fonction de la longueur d'onde de ces photons :

$$QE(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{q \times \Phi(\lambda)} \quad (\text{éq.17})$$

Avec $J(\lambda)$ le courant collecté à une certaine longueur d'onde λ , q la charge élémentaire et $\Phi(\lambda)$ le flux de photon à la longueur d'onde choisie.

Le rendement quantique peut aussi être vu comme la probabilité qu'un photon crée une paire électron-trou multipliée par la probabilité de cette paire à être collectée. Le J_{sc} se trouve donc être l'intégrale sur la gamme de longueurs d'onde du produit du $QE(\lambda)$ par l'irradiance spectrale de la source lumineuse à tension nulle. Grâce à cette méthode, certaines incertitudes quant à la mesure du J_{sc} sur le $J(V)$ sont évitées (taille de la cellule, imperfections du spectre AM1.5...).

Idéalement la valeur du $QE(\lambda)$ est de 1 pour toutes les longueurs d'onde, ce qui signifierait que chaque photon crée une paire électron-trou qui sera par la suite collectée. Mais plusieurs facteurs influent sur le $QE(\lambda)$:

- Certains photons d'énergie suffisante peuvent être réfléchis à la surface de la cellule solaire, ce qui peut être minimisé par l'ajout d'une couche dite anti-reflet, comme par exemple du MgF_2 , co-évaaporé en face avant. De même, les grilles de collecte sont une source de réflexions indésirables.
- Une faible longueur de diffusion des porteurs au sein de l'absorbeur peut se traduire par une diminution sur la zone du $QE(\lambda)$ correspondant aux électrons générés en profondeur, donc de basse énergie (grandes longueurs d'onde).

- Une barrière au passage des électrons, générant des pertes électriques, causera une baisse de la collecte sur l'ensemble de la gamme de longueur d'onde observée.

Un $QE(\lambda)$ standard, où sont représentées les différentes pertes évoquées, est présenté dans la figure 2.14

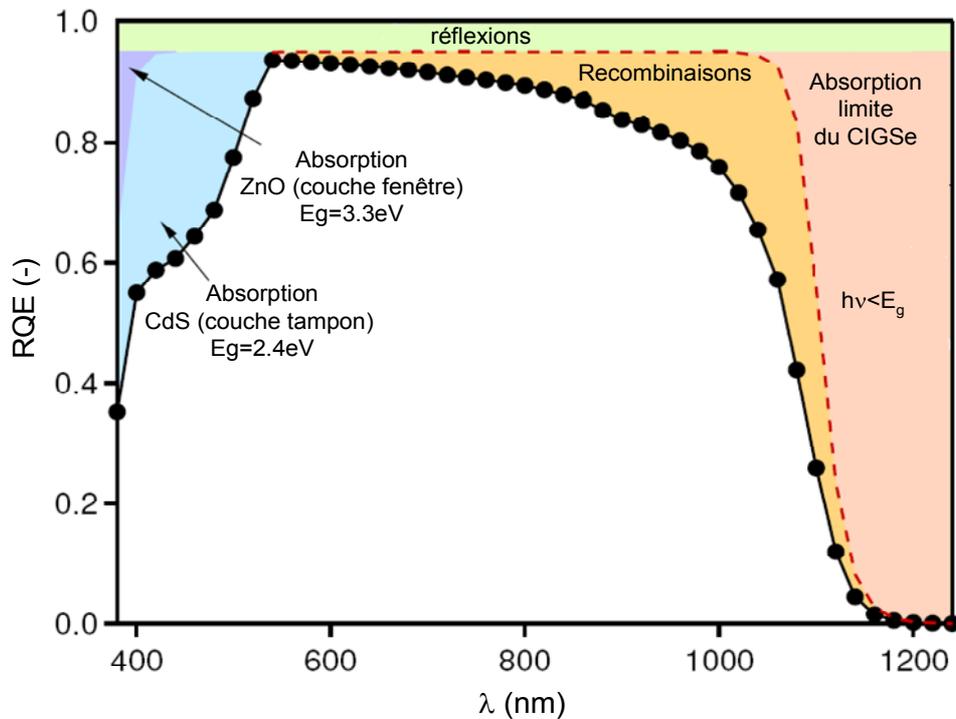


Figure 2.14 : Rendement quantique [Painchaud]

E : Conclusions

Dans cette partie ont été présentées les différentes méthodes de synthèse, de caractérisation et d'exploitation des mesures qui seront utilisées dans ce document par la suite. Avec ces prérequis pour base, les premiers résultats expérimentaux vont être présentés dans la partie suivante, en commençant par faire varier les deux paramètres du dépôt de la couche tampon premièrement accessibles : la température de substrat lors du dépôt de la couche tampon et l'épaisseur de cette couche tampon.

Chapitre III :

**Influence de la température du
substrat lors du dépôt et de
l'épaisseur du dépôt**

Ce chapitre va traiter de l'étude de l'influence des deux paramètres disponibles lors du dépôt de la couche tampon qui sont accessibles facilement : la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon et son épaisseur. Les études pour chaque partie consisteront en une étude de structure et de composition dans un premier temps, puis une étude des propriétés électriques.

La première partie traite des études de l'influence de ces deux paramètres sur la structure et la composition ; la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon d'abord, puis l'épaisseur. Dans cette partie, une étude sur l'influence, sur le spectre Raman, de l'introduction de cuivre dans la structure de l' In_2S_3 est menée. En effet, il est attendu que du cuivre diffuse depuis l'absorbeur jusque dans la couche tampon, lorsque la température du substrat augmente lors du dépôt de la couche tampon. Afin d'identifier et de quantifier cette diffusion, la spectroscopie Raman sera utilisée, il apparaît donc important de connaître l'influence de cet élément sur le spectre Raman de l' In_2S_3 . La deuxième partie est consacrée aux mesures électriques des cellules solaires obtenues.

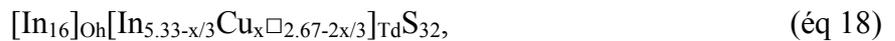
A. Analyses de structure et de composition

A.1 : Influence de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon

L'étude de l'influence de la température sur les couches tampons In_2S_3 , que ce soit lors de leur dépôt ou par recuits, a déjà été réalisée par d'autres équipes [Couzinié-Devy] [Pistor]. Durant ces études, il a été déterminé que le paramètre le plus influencé par l'augmentation de la température est l'apparition d'une diffusion du cuivre depuis la surface de l'absorbeur dans l' In_2S_3 . D'après Pistor *et al*, il en résulte une augmentation de l'épaisseur de l'OVC, phase déficitaire en cuivre en surface de l'absorbeur. Cet OVC étant de type n, avec une valeur de bande interdite supérieure à celle du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, il en résulte la création d'une barrière dans la bande de valence. Cette barrière repousse les trous loin de la jonction électronique du matériau, et diminue ainsi les recombinaisons, ce qui augmente le V_{oc} de la cellule solaire obtenue. Lors de ce travail, la spectroscopie Raman a été utilisée comme outil d'analyse de la couche tampon et de la surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, aussi il apparaît important, dans un premier temps, de connaître l'influence de l'introduction de cuivre dans la structure de l' In_2S_3 sur le spectre Raman.

A.1.a : Introduction de cuivre dans l' In_2S_3

Les modes de vibrations visibles sur le spectre standard de l' In_2S_3 au-delà de 300 cm^{-1} sont ceux qui présentent le plus d'intérêt pour l'analyse des dispositifs présentés dans ce document, comme il a été montré dans la partie II.C. Au vu des températures auxquelles sont déposées les couches tampons In_2S_3 étudiées, il est attendu que du cuivre diffuse depuis la surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ jusque dans la couche tampon. Il faut donc, afin de pouvoir exploiter les spectres qui vont être obtenus, étudier les effets de l'introduction de cuivre dans la structure de l' In_2S_3 sur le spectre Raman. L'introduction se fait suivant la formule :



où \Box représente les lacunes, Td et Oh les sites tétraédriques et octaédriques respectivement [Barreau 5]. Sur trois atomes de cuivre introduits, deux combler des lacunes en sites tétraédriques, le troisième se substitue à un indium. Au fur et à mesure du remplissage des lacunes, l'ordonnement des lacunes propre au $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ est perdu, jusqu'à arriver à la valeur limite $x = 4$. Du CuIn_5S_8 de symétrie cubique est alors obtenu. D'après la référence, le CuIn_5S_8 présente lui aussi trois modes dans la troisième partie, à $308, 349$ et 362 cm^{-1} [Gasanly].

Une première étude a été menée afin d'étalonner l'évolution du spectre Raman de l' In_2S_3 en fonction de la quantité de cuivre qui y est présent. Les dépôts ont été effectués sur verre. Une quantité voulue de cuivre y a été introduite. 6 échantillons, avec une teneur en cuivre x (tel que défini dans l'équation 5) croissante, ont donc été analysés : $x = 0 ; 1,3 ; 1,6 ; 2,2 ; 3,3$ et 4 . Le composé $x = 0$ correspond à de l' In_2S_3 , et $x = 4$ à du CuIn_5S_8 . Les spectres Raman de ces échantillons sont présentés dans la figure 3.1.

L'ensemble des modes de l' In_2S_3 perdent en intensité et se décalent légèrement, pour correspondre finalement aux modes du CuIn_5S_8 avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Dès le premier échantillon contenant du cuivre, l'ajustement révèle l'apparition d'une quatrième contribution à $339,3 \text{ cm}^{-1}$ qui se décale avec l'incorporation de cuivre dans la structure, jusqu'à $349,2 \text{ cm}^{-1}$. L'intensité de cette contribution augmente aussi avec l'augmentation de x . Ce pic, désigné par la suite comme contribution « Cu », semble représentatif de la teneur en cuivre de la couche tampon, et fera l'objet d'un intérêt particulier lors de l'étude des spectres Raman des couches tampon.

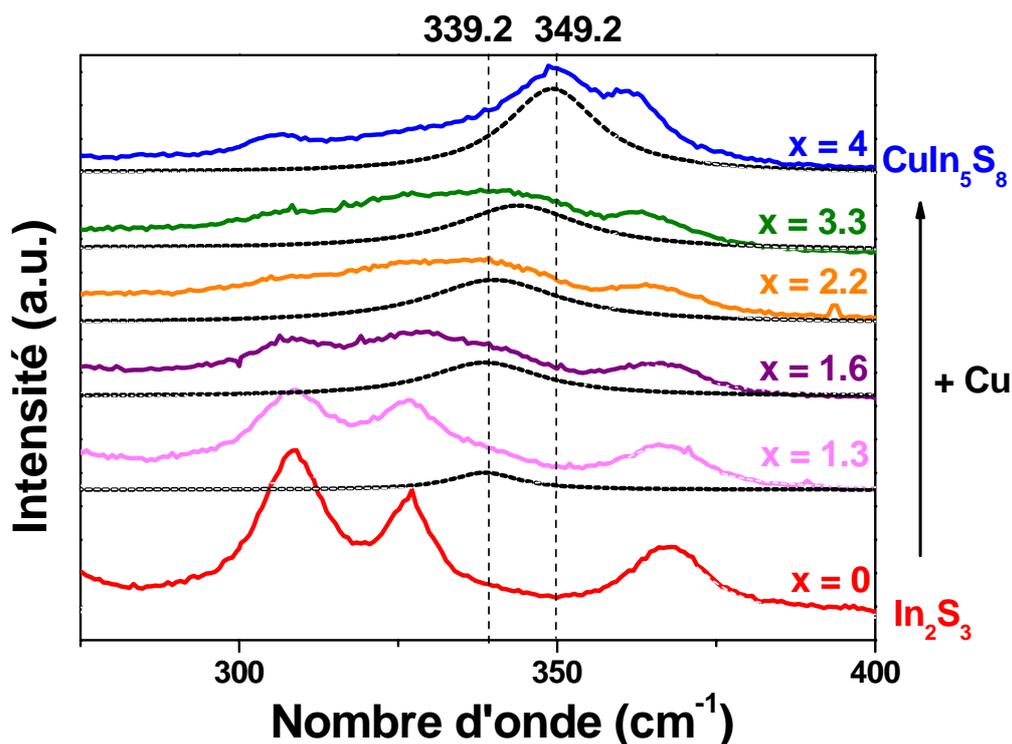


Figure 3.1 : Spectres Raman de couches d' In_2S_3 déposées sur verre dont la teneur en cuivre augmente jusqu'à la stœchiométrie CuIn_5S_8 . La figure a été centrée sur la région allant de 250 à 400 cm^{-1} , zone du spectre correspondant à ces échantillons. L'ajustement de la contribution du troisième pic dans le spectre a été figuré en pointillés.

À partir de ces résultats, il est possible de tracer une courbe d'étalonnage de la composition en cuivre en fonction de la position de ce pic « Cu ». Cette courbe est présentée dans la figure 3.2.

La spectroscopie Raman semble donc bien être un instrument pertinent pour l'étude des propriétés de la couche tampon In_2S_3 . Une fois cette courbe obtenue, il est donc maintenant possible de mesurer la quantité de cuivre ayant diffusé dans la couche tampon, et qui devrait donc être corrélée à la quantité de cuivre ayant quitté la surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, dont il est possible d'avoir une idée par l'étude du mode Raman apparaissant à 154 cm^{-1} , représentatif de l'OVC, comme il a été présenté dans la partie II.B.2.

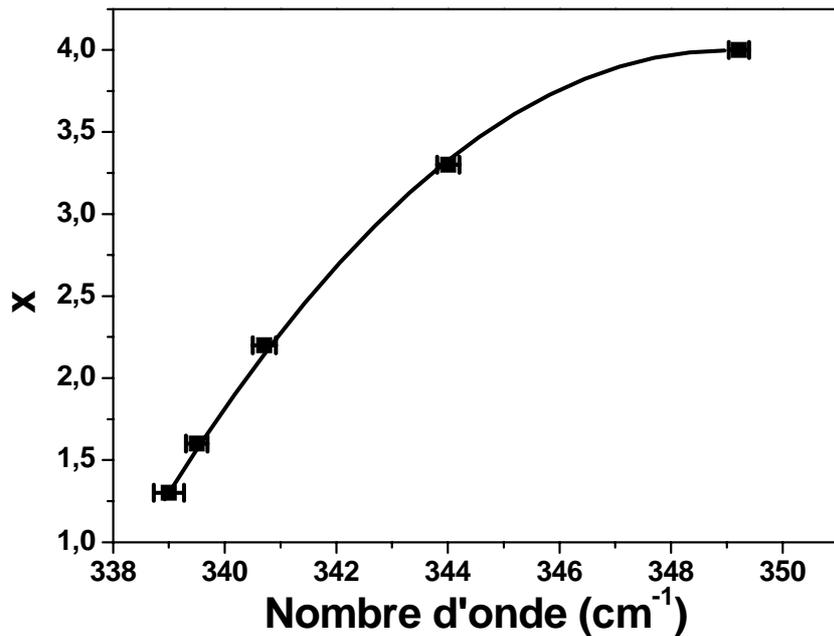


Figure 3.2 : Position du mode « Cu » en fonction du taux de cuivre dans l' In_2S_3

Une première étude a donc été menée sur des empilements Verre/Mo/CIGSe/ In_2S_3 . L'épaisseur de la couche tampon est fixée à 100 nm, pour obtenir un signal clairement exploitable dans la zone concernant l' In_2S_3 . Afin d'augmenter l'apport en cuivre, et de pouvoir observer des différences sur la variation du cuivre au sein de la cellule solaire, 3 échantillons, dont la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon va croissante, ont été synthétisés, à 160, 200 et 240 °C. Il ne s'agit pas de cellules complètes, les performances électriques de ces échantillons n'ont donc pas été mesurées. Les spectres Raman de ces échantillons sont présentés dans la figure 3.3.

Comme il a été présenté dans la partie II.C.2, 2 zones seront considérées lors de l'étude des spectres Raman. L'une, allant de 100 à 200 cm^{-1} , est relative aux composés séléniés, et l'autre, allant de 300 à 400 cm^{-1} , est relative aux composés soufrés.

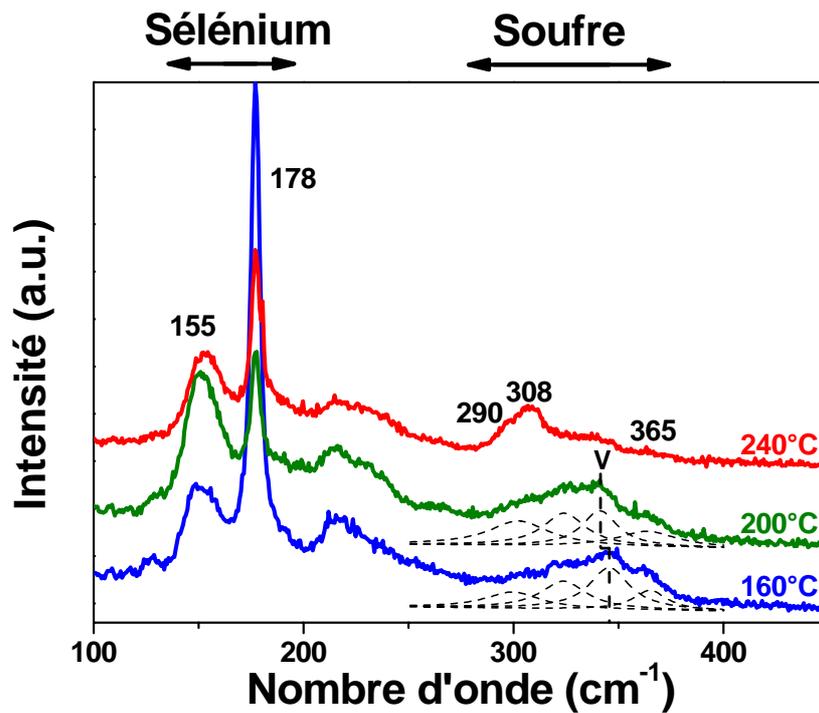


Figure 3.3 : Spectre Raman d'échantillons avec couche tampon In_2S_3 dont la température de substrat lors du dépôt était de 160 (bleu), 200 (vert) et 240 °C (rouge). Les courbes en pointillés montrent les ajustements réalisés pour la zone du spectre relative aux composés soufrés, pour les échantillons déposés à 160 et 200 °C.

Exploitation de la zone du spectre relative aux composés séléniés

Les modes A1 du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ de chaque échantillons ont la même position, ce qui est le signe que la composition du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ n'a pas changé. Il existe une différence d'intensité pour ce mode, ce qui peut être dû aux différences existant sur les couches supérieures. En effet, pour arriver jusqu'à l'absorbeur, le laser utilisé pour la spectroscopie Raman doit traverser la couche tampon et l'OVC. Des différences existant au niveau de ces matériaux pour les différents échantillons peuvent expliquer la différence d'intensité sur le mode A1 du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

En ce qui concerne la contribution de l'OVC, là encore les positions de ce mode ne changent pas en fonction des échantillons. Il existe là aussi une différence d'intensité, difficile à interpréter de manière absolue, au vu de la différence déjà existante entre les intensités des modes A1 du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Afin de faire une comparaison ayant du sens, c'est le rapport des intensités des

modes A1 du Cu(InGa)Se_2 et de l'OVC qui sera utilisé. Le calcul de l'intensité de chaque mode est détaillé dans la partie II.B.3, et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.4

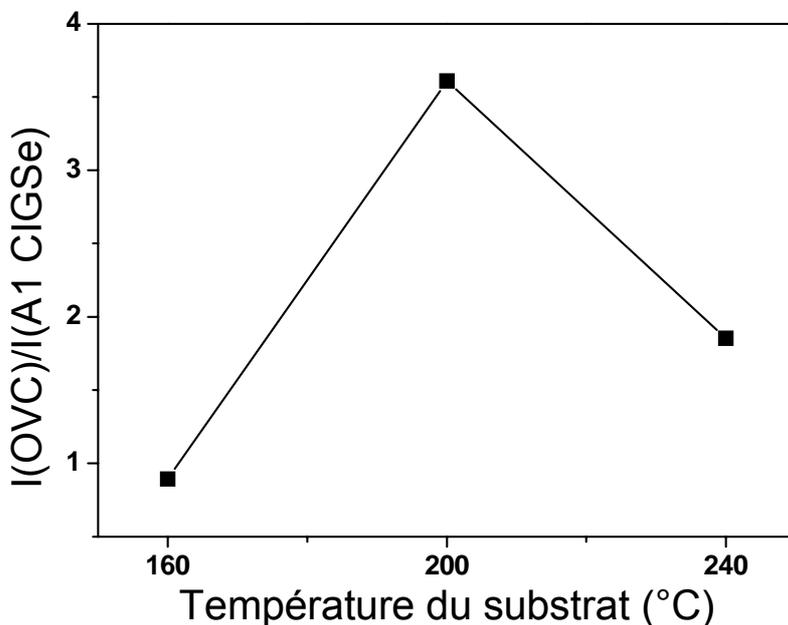


Figure 3.4 : Evolution du rapport d'intensité du mode A1 de l'OVC sur le mode A1 du CIGSe.

L'intensité du signal de l'OVC, pouvant être reliée à une augmentation de l'épaisseur de cette couche, augmente lorsque la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon passe de 160 à 200 °C. Ceci est représentatif de l'augmentation de diffusion du cuivre depuis la surface de l'absorbeur vers la couche tampon attendue. En effet, si plus de cuivre quitte la structure Cu(In,Ga)Se_2 pour aller dans la couche tampon, la phase déficitaire de surface, $\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$, appelée OVC augmente. Il apparaît alors surprenant que l'intensité du mode A1 de l'OVC soit par contre plus basse dans le cas de l'échantillon déposé à la plus haute température (240 °C). Pour comprendre l'origine de cet effet, il faut étudier la partie concernant les composés soufrés.

Exploitation de la zone du spectre relative aux composés soufrés

Les spectres à 160 et 200 °C ont une forme qui est celle qui a été décrite en II.C.2. Les ajustements sont réalisables avec 4 pics, dont le mode « Cu » représentatif de la teneur en cuivre de la couche tampon. Dans le cas de l'échantillon déposé à 240 °C cependant, la forme du spectre est

très différente de celle attendue. Les deux modes de plus forte intensité apparaissent à 290 et 308 cm^{-1} . Le signal est ensuite un plateau qu'il est difficile d'ajuster avec la méthode utilisée jusqu'ici.

D'après Abous-Ras *et al.*, lors des dépôts d' In_2S_3 à des températures dépassant 200 °C, une phase différente de l' In_2S_3 apparaît du fait de la diffusion de cuivre. Dans leur étude, elle est reliée, grâce à des mesures par diffraction des électrons, à du CuIn_5S_8 [Abous-Ras 2]. Dans le cas présent, cette conclusion ne peut pas être tirée, le spectre du CuIn_5S_8 étant connu [Gasanly] et ne présentant pas le même profil.

Indépendamment du traitement de l'OVC, il est attendu que plus la température de dépôt augmente, plus une quantité importante de cuivre devrait diffuser entre l'absorbeur et la couche tampon. Dans l'équation 18, si le taux de cuivre dans l' In_2S_3 dépasse la valeur seuil $x = 4$, les limites de la solution solide sont dépassées. Le composé devient alors biphasé $\text{CuIn}_5\text{S}_8/\text{CuInS}_2$. D'après la littérature, le CuInS_2 présente six modes en Raman, à 239, 245, 260, 290, 308 et 324 cm^{-1} [Garcia]. Le mode A1 du CuInS_2 apparaît à 290 cm^{-1} , et est le mode le plus intense pour ce composé. Dans le cas d'échantillons cuivre pauvres, l'apparition d'un pic de forte intensité à 308 cm^{-1} est reliée à la présence d'une phase ordonnée du CuInS_2 , appelée Cu-Au. Cette phase Cu-Au est structurellement très proche de la chalcopyrite. Elle apparaît fréquemment dans les chalcopyrites, l'énergie nécessaire pour passer d'une forme à l'autre étant assez faible (2 meV/atome). Plus la température du substrat est basse et plus cette forme est dominante. Les températures utilisées ici étant considérées comme basses, il n'est pas étonnant que la présence de CuInS_2 implique une phase Cu-Au [Garcia].

En ce qui concerne les deux autres échantillons, déposés à 160 et 200 °C, les ajustements ne font apparaître qu'une différence de position au niveau du pic « Cu ». Celui-ci se trouve à 344,8 cm^{-1} lorsque le dépôt est effectué à 160 °C, et à 340,6 cm^{-1} lorsque le dépôt est effectué à 200 °C. D'après la courbe présentée dans la figure 3.3, c'est le signe que la couche tampon déposée à 160 °C contient le plus de cuivre que celle déposée à 200 °C. La couche tampon contenant le plus de cuivre reste celle qui a été déposée à 240 °C, sa stœchiométrie en cuivre étant supérieure aux deux autres.

Exploitation des résultats

Les résultats issus de cette étude Raman peuvent apparaître un peu surprenants. En se basant sur l'étude du mode de l'OVC, il apparaît que plus la température augmente, plus la diffusion du cuivre est importante (la comparaison n'a ici lieu qu'entre les échantillons déposés à 160 et 200 °C. En effet, pour l'échantillon déposé à 240 °C, la présence dans la couche tampon d'une phase CuInS_2 change notablement ses propriétés optiques, aussi il ne semble pas pertinent de tenir compte du rapport OVC/A1 dans ce cas-là). Mais lorsque la partie relative à la couche tampon est analysée, il apparaît que c'est la couche tampon déposée à 160 °C qui contient le plus de cuivre.

Cette contradiction peut être expliquée assez simplement. Les couches In_2S_3 déposées sont assez épaisses (100 nm). Dans les travaux de Pistor *et al.*, des recuits de températures inférieures à 200 °C ne mettent pas en évidence de diffusion du cuivre. Il est alors possible de poser l'hypothèse que pour des températures de dépôt trop faibles (< 200 °C), l'énergie thermique fournie au cuivre ne lui permette pas de diffuser de manière optimale. L'apparente teneur élevée en cuivre observée dans le cas de l'échantillon déposé à 160 °C pourrait donc être due à un phénomène d'accumulation à l'interface $\text{CIGSe}/\text{In}_2\text{S}_3$, tandis que l'apparente teneur en cuivre, plus faible pour l'échantillon déposé à 200 °C, serait due à une meilleure répartition du cuivre dans le volume de la couche tampon.

Aucune cellule solaire complète n'ayant été synthétisée lors de cette étude, elle a été menée à nouveau dans l'optique d'obtenir une information sur le comportement électrique des cellules en fonction de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon. Afin de s'affranchir du paramètre de l'épaisseur des couches dans un premier temps, celle-ci a été fixée à 50 nm, valeur plus proche des valeurs standards utilisées pour les couches tampons In_2S_3 co-évaporées. Les dépôts ont été effectués sur un $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dit standard, présenté en partie II.A.1. La couche tampon a été ensuite déposée suivant un procédé de co-évaporation. Celle-ci a une épaisseur de 50 nm, pour des températures de substrat lors du dépôt de 100, 150, 200 et 225 °C. Un dispositif de référence a été synthétisé en utilisant une couche tampon CBD-CdS afin d'assurer que le dépôt a été effectué sur un absorbeur de qualité.

La présence, lors de dépôts effectués à 240 °C, d'une phase Cu-Au du CuInS_2 , matériau de type au sein de la partie n de la jonction p-n [Garcia], est néfaste pour les performances photovoltaïques des dispositifs, aussi il n'a pas été décidé d'explorer des températures de cet ordre.

A.1.b : Analyse par diffraction des rayons X

Une analyse par DRX a été effectuée sur ces échantillons. Les diagrammes sont présentés dans la figure 3.5.

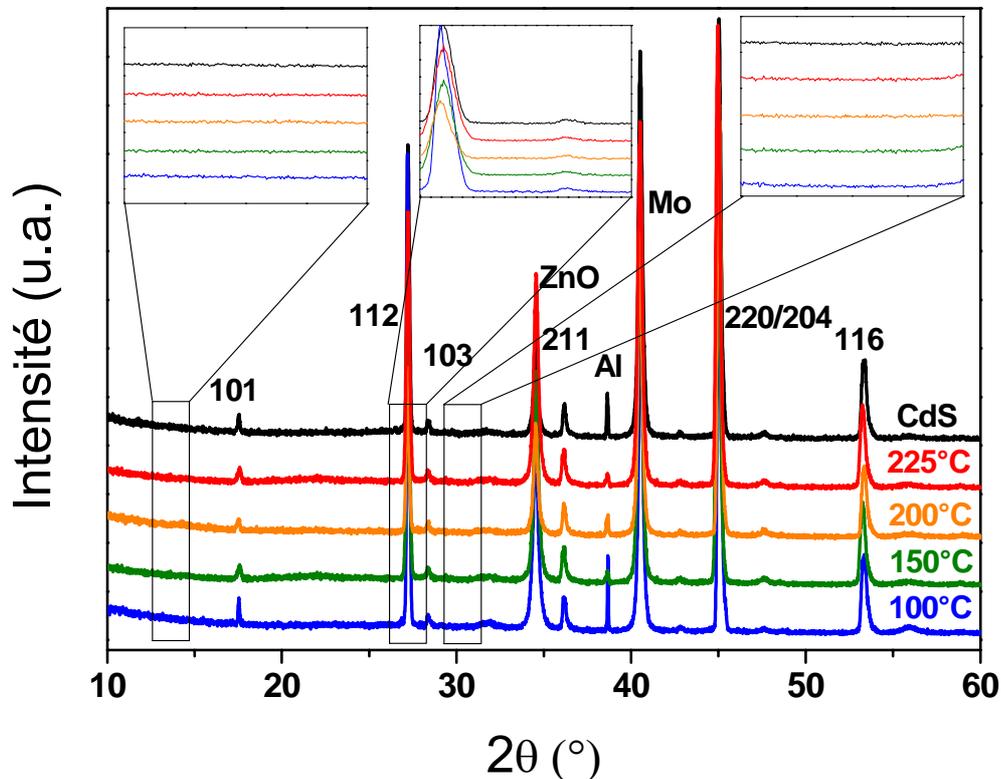


Figure 3.5 : Diagrammes de DRX acquis sur des cellules avec couches tampon In₂S₃ déposées à différentes températures : 100 (en bleu), 150 (en vert), 200 (en orange) et 225 °C (en rouge). Une référence avec couche tampon CBD-CdS est en noir. Des agrandissements des zones entre 13 et 15°, 27 et 29° et 32 et 34° ont été ajoutés dans des encarts.

L'indexation des pics de ce diagramme a été détaillée au II.B.1. Il n'y a pas de décalage observé en fonction des échantillons, la structure du volume de l'absorbeur est donc la même dans tous les cas. Afin de quantifier l'orientation préférentielle des échantillons, un facteur de Lotgering [Lotgering] tel que définit au II.B a été calculé. La valeur obtenue par le calcul est de $0,4 \pm 0,1$ pour la réflexion (220), ce qui indique une forte orientation préférentielle dans cette direction. Les changements observés sur la valeur de ce facteur peuvent être expliqués par une différence de placement des échantillons lors du dépôt, impliquant de très légères variations de compositions, mais ne changent pas le fait que tous les échantillons soient orientés préférentiellement de la même

façon. Leur orientation préférentielle est un indice qui peut permettre de penser que peu de sodium était disponible au moment du dépôt de ces échantillons.

Les agrandissements présentés dans les encarts de la figure 3.6 sont centrés sur les contributions visibles principales de la couche tampon In_2S_3 , définie au II.B.2. La couche tampon est une couche très fine en surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, l'intensité de ses réflexions n'est alors pas détectable dans le cas de ces analyses.

A.1.c : Analyse par spectroscopie Raman

Une étude par spectroscopie Raman a été menée sur ces échantillons, dont les résultats sont présentés dans la figure 3.6.

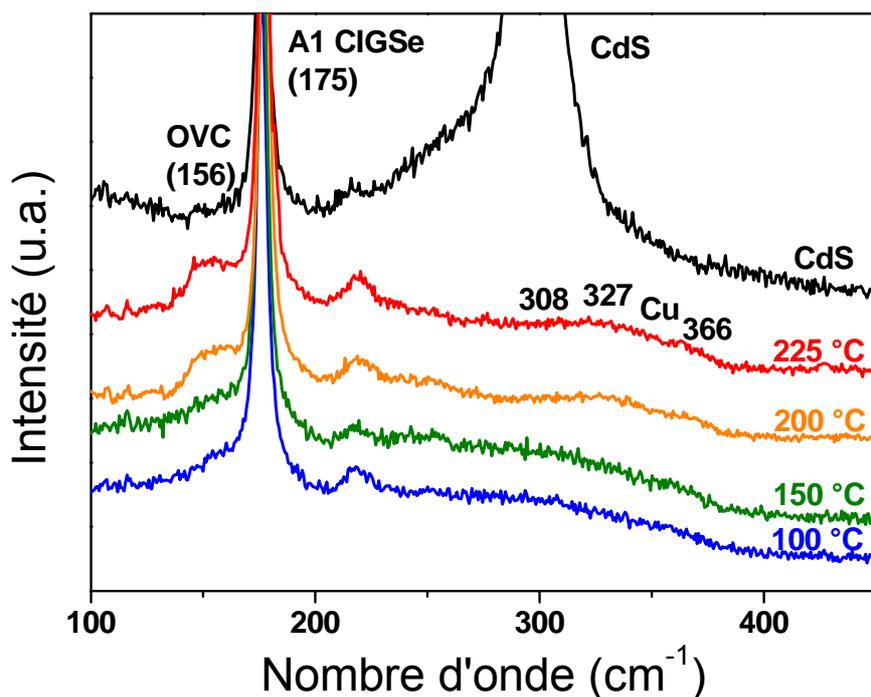


Figure 3.6 : Spectres par spectroscopie Raman acquis sur des cellules avec couches tampons In_2S_3 déposées à différentes températures : 100 (en bleu), 150 (en vert), 200 (en orange) et 225 °C (en rouge). Une référence avec couche tampon CBD-CdS est en noir.

Exploitation de la zone du spectre relative aux composés séléniés

Le premier mode qui va nous intéresser est le mode A1 du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Il est à la même position pour tous les échantillons, et a aussi la même intensité. Ce n'est pas étonnant dans la mesure où il a été montré par DRX que les absorbeurs des échantillons étaient identiques.

Ensuite, la position de la contribution à 156 cm^{-1} , représentative de l'OVC, est inchangée quelque soit la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon In_2S_3 . Il est cependant remarquable qu'à partir de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, l'intensité de ce mode augmente avec la température, ce qui était attendu suite à l'étude qui avait été menée au début de ce chapitre. L'évolution du rapport d'intensité de l'OVC sur l'intensité du pic A1 du CIGSe est présentée dans la figure 3.7.

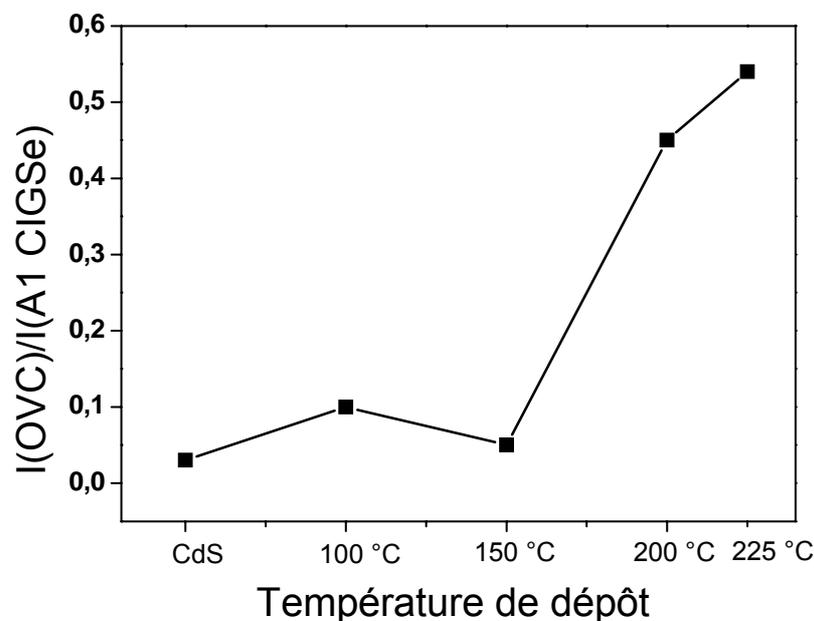


Figure 3.7 : Rapport des intensités des modes Raman OVC/A1(CIGSe) en fonction de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon In_2S_3 .

En considérant que pour un même mode Raman l'augmentation de son intensité correspond à une augmentation d'épaisseur, cela semble montrer que plus la température de dépôt de la couche tampon augmente, plus l'épaisseur de l'OVC fait de même. L'intensité de ce mode pour les températures de 100 et $150 \text{ }^\circ\text{C}$ correspond à celle du CdS. Il n'y a pas de diffusion de cuivre observée dans la couche tampon CdS lors de son dépôt, aussi c'est ici un indice qu'il n'y pas ou peu

de cuivre qui diffuse de la surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ lorsque la température du substrat pendant le dépôt de la couche tampon In_2S_3 est basse.

Ce résultat ne semble pas surprenant puisque, lors de l'étude menée au III.A, il avait déjà été mis en évidence qu'une température de substrat lors du dépôt de la couche tampon trop basse semblait amener à des problèmes de diffusion du cuivre. Baisser encore cette température pourrait donc amener à ce que le cuivre ne dispose pas d'assez d'énergie thermique pour pouvoir diffuser.

Exploitation de la zone du spectre relative aux composés soufrés

Un agrandissement de la zone entre 200 et 420 cm^{-1} est présenté dans la figure 3.8, cette partie étant peu intense.

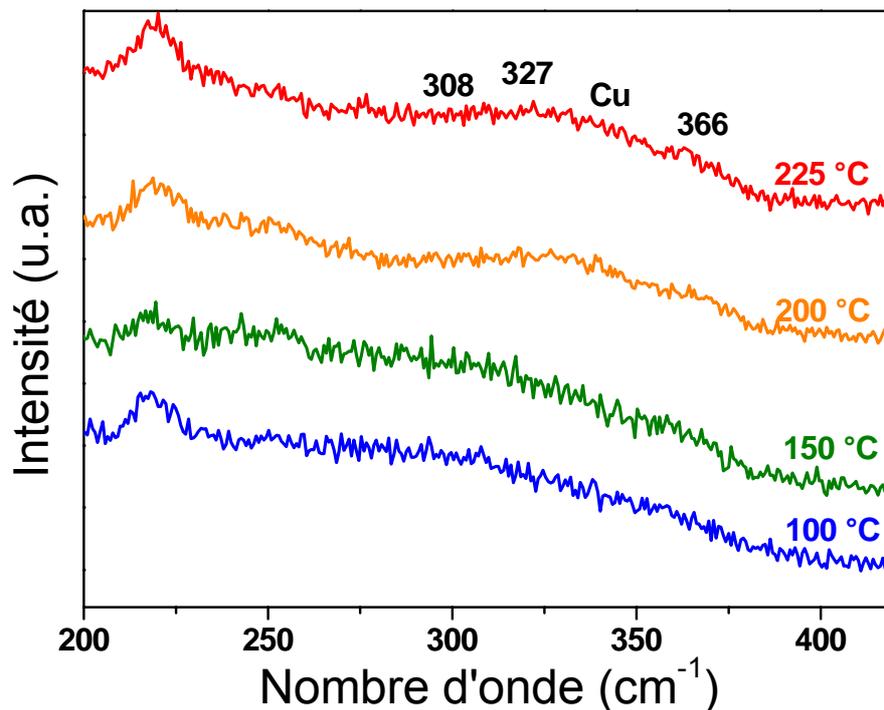


Figure 3.8 : Agrandissement de la figure 2.6 entre 200 et 420 cm^{-1} .

Il est nécessaire de distinguer les dépôts basses températures (100 et 150 °C) des hautes températures (200 et 225 °C). En effet la forme des spectres est très différente pour ces deux cas.

Pour les basses températures, la forme des spectres obtenus est différente de celle présentée dans la figure 2.11. L'ensemble des modes est très large et peu défini, amenant à une analyse difficile. Le mode de plus grande intensité se trouve à 308 cm^{-1} , mais il présente un large étalement. Il correspondrait au mode le plus intense de l' In_2S_3 . L'étalement observé à basse température pourrait être le signe d'une mauvaise cristallinité de ces couches.

La prédominance du premier mode de l' In_2S_3 , à 307 cm^{-1} , laisse penser qu'il n'y a que peu, voire pas de cuivre dans ces couches, l'existence de la contribution « Cu » étant difficile à mettre en évidence, du fait de la largeur des contributions, qui induit un très large recouvrement. Dans la mesure où l'intensité du mode de l'OVC est la même dans les deux cas, mais aussi dans le cas du CdS, qui ne présente théoriquement pas de diffusion de cuivre dans la couche tampon, il est raisonnable de supposer qu'il n'y a que peu, voire pas de diffusion de cuivre depuis l'absorbeur dans la couche tampon In_2S_3 à basse température.

Pour les hautes températures la forme des spectres semble être conforme à celle présentée dans la figure 2.4. Malgré tout, les exploitations sur cette partie du spectre sont très nuancées par la faible intensité des modes de la couche tampon dans les spectres acquis. La contribution « Cu » est à $342,4 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ à 200 °C et $344,3 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ à 225 °C , d'après les ajustements effectués. Il semble donc que plus la température du dépôt augmente, plus il y a de cuivre au sein de la couche tampon In_2S_3 . Ce cuivre vient du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ce qui est cohérent avec l'augmentation d'intensité du pic de l'OVC. Lors du dépôt, plus la température est élevée, plus le cuivre diffuse depuis la surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dans la couche tampon.

Ces résultats sont en accord avec les travaux d'autres équipes qui ont observé la diffusion du cuivre depuis la surface de l'absorbeur dans la couche tampon In_2S_3 par d'autres méthodes, comme P. Pistor par HIKE dans le cas de recuits de couches tampon d' In_2S_3 évaporées [Pistor], M. Bär *et al.* par XPS pour des couches tampon déposées par ILGAR spray [Bär] ou D. Abou-Ras *et al.* par EDX pour des couches déposées par ALD [Abou-Ras 2].

A.2 : Influence de l'épaisseur du dépôt

L'étude a cette fois-ci porté sur le deuxième paramètre de contrôle qui a été choisi, l'épaisseur de la couche tampon. Le substrat utilisé est le même que dans l'étude en température présentée en II.C.1. Les couches tampon ont cette fois été déposées à 200 °C , une température trop basse aurait

mené à des spectres peu exploitables, comme l'a montré l'étude précédente. Les épaisseurs étudiées sont de 30, 50 et 100 nm.

A.2.a : Analyse par diffraction des rayons X

Une analyse par diffraction des rayons X a été menée sur ces échantillons et est présentée dans la figure 3.9.

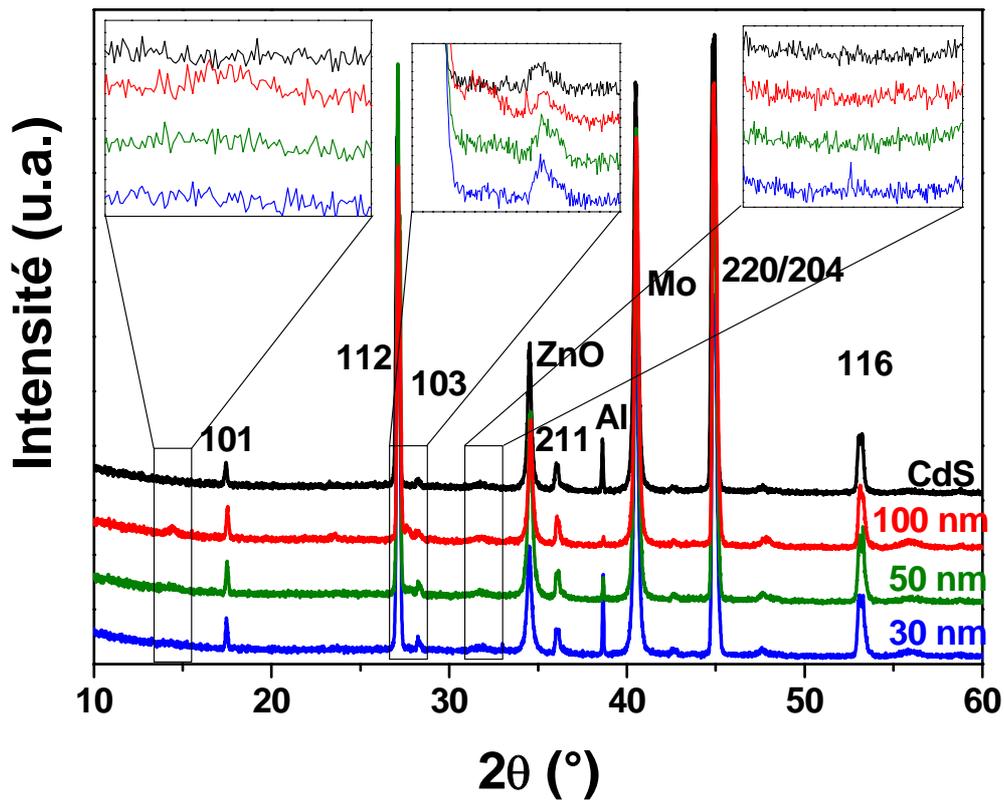


Figure 3.9 : Diagrammes de DRX acquis sur des cellules avec couches tampon In_2S_3 dont l'épaisseur varie : 30 nm (en bleu), 50 nm (en vert), 100 nm (en rouge). Une référence avec couche tampon CBD-CdS est en noir. Des agrandissements des zones entre 13 et 15 $^\circ$, 27 et 29 $^\circ$ et 32 et 34 $^\circ$ ont été ajoutés dans des encarts.

L'attribution des pics de diffraction est la même qu'au II.C.2. La valeur obtenue pour le calcul des facteurs de Lotgering est de $0,4 \pm 0,1$, ce qui indique une forte orientation préférentielle suivant la direction (220) pour tous les échantillons comme dans le cas du II.C.2. Les agrandissements présentés dans les encarts de la figure 2.8 sont centrés sur les contributions visibles principales de la couche tampon In_2S_3 . Lorsque la couche tampon est assez épaisse des pics apparaissent au deux

premiers angles, uniquement pour une épaisseur de 100 nm dans notre cas. L'étude ici ne portant pas sur la structure de l' In_2S_3 en temps que telle mais sur les différences de structure et de composition pouvant apparaître en modifiant les conditions de dépôt de la couche tampon, ce seul pic ne suffit pas à faire une analyse approfondie de ces différences.

A.2.b : Analyse par spectroscopie Raman

Les résultats d'analyses par spectroscopie Raman effectuées sur ces échantillons sont présentés dans la figure 3.10.

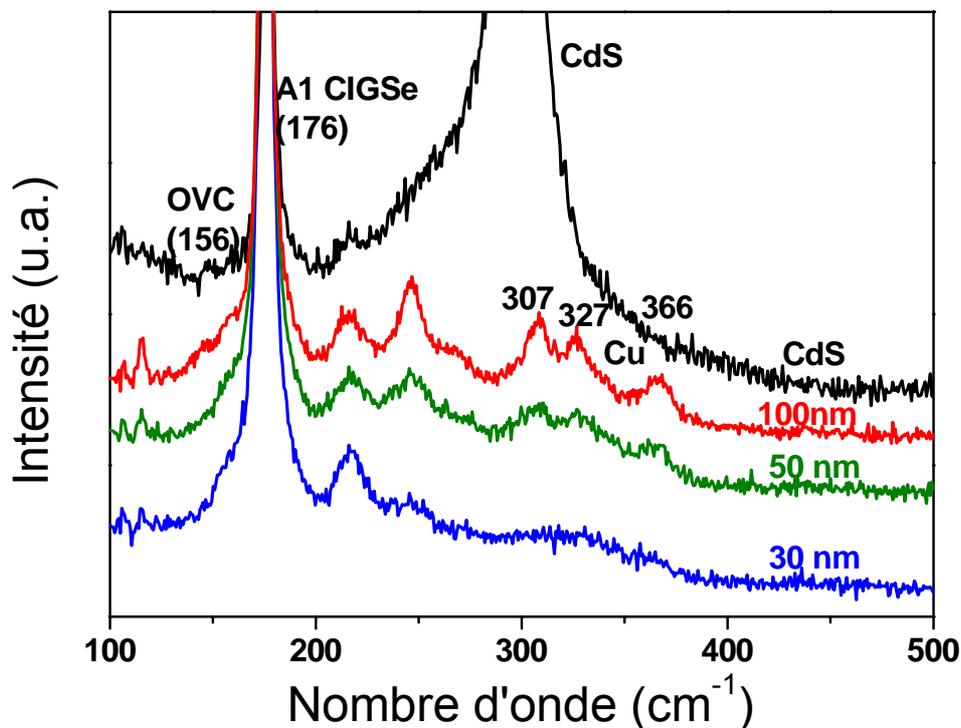


Figure 3.10 : Spectres acquis par spectroscopie Raman sur des cellules avec couches tampon In_2S_3 dont l'épaisseur varie : 30 nm (en bleu), 50 nm (en vert), 100 nm (en rouge). Une référence avec couche tampon CBD-CdS est en noir.

Exploitation de la zone du spectre relative aux composés séléniés

Comme lors de la variation de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon, la position du pic du mode A1 du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est à 178 cm^{-1} , et reste inchangée suivant les

échantillons. En ce qui concerne le pic de l'OVC, sa position, à 155 cm^{-1} , et son intensité sont constantes, comme le montre la figure 3.11.

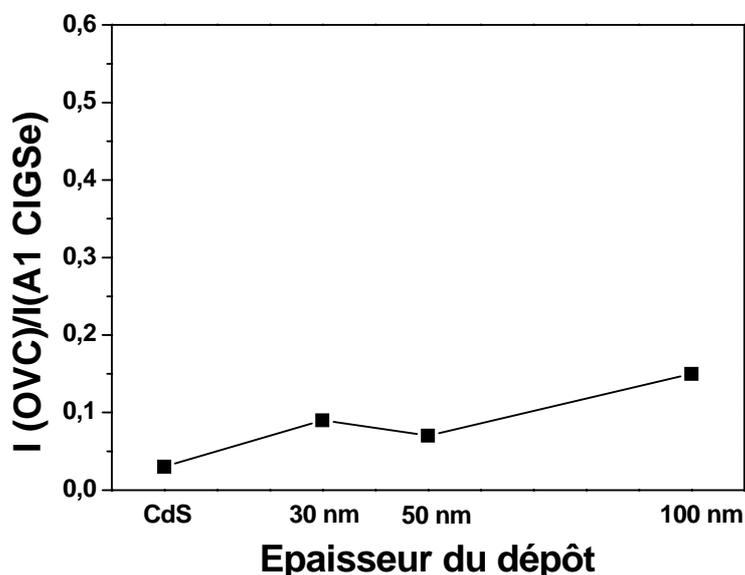


Figure 3.11 : Rapport des intensités des modes Raman OVC/A1(CIGSe) en fonction de l'épaisseur de la couche tampon In_2S_3 .

Contrairement à la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon, l'épaisseur de celle-ci ne semble pas influencer sur la diffusion du cuivre depuis la surface de l'absorbeur.

Exploitation de la zone du spectre relative aux composés soufrés

Dans la partie du spectre qui concerne les composés soufrés, des différences apparaissent. Malgré tout, la forme des spectres reste celle attendue. Il existe une différence d'intensité dans cette partie du spectre selon les échantillons. Plus l'épaisseur augmente, plus l'intensité des modes relatifs à l' In_2S_3 est grande, ce qui renforce l'idée d'une corrélation intensité du signal/épaisseur de la couche dans le cas du pic de l'OVC.

Pour une couche tampon d'une épaisseur de 30 nm, la position de la contribution « Cu » se trouve à 346 cm^{-1} , puis elle se décale vers les plus petits nombres d'onde avec l'augmentation de l'épaisseur. La contribution « Cu » est à 345 cm^{-1} pour une épaisseur de 50 nm, et enfin 342 cm^{-1} à

100 nm. De plus son intensité décroît elle aussi avec l'épaisseur, tandis que celle des autres modes représentatifs de l' In_2S_3 , à 305 et 320 cm^{-1} , augmente. Ces observations vont dans le sens d'une diminution de la teneur en cuivre dans la couche tampon avec l'augmentation de l'épaisseur.

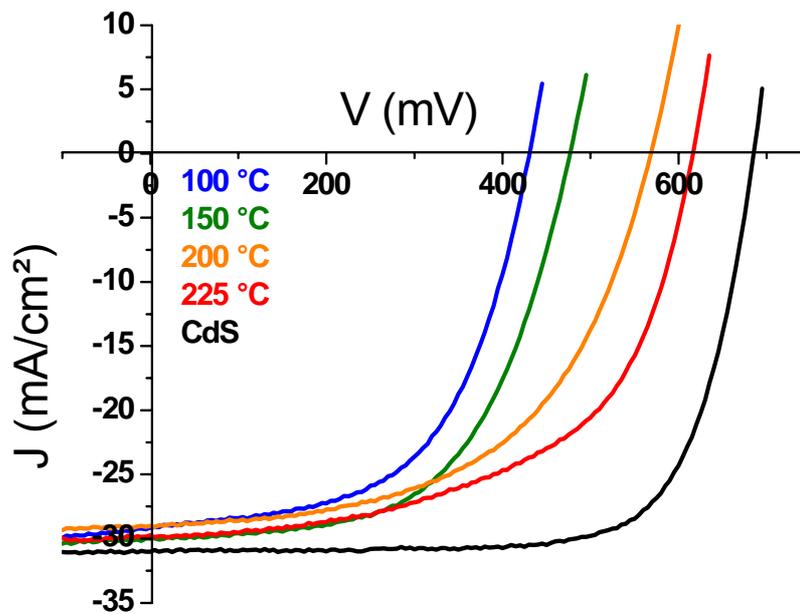
Dans la mesure où il n'apparaît pas de différence au niveau du pic de l'OVC, il est raisonnable de penser que la même quantité de cuivre a diffusé depuis l'absorbeur pour tous les échantillons. Mais cette même quantité, une fois répartie dans une couche de plus en plus épaisse, amène à une teneur apparente diminuant avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon In_2S_3 .

B: Mesures opto-électriques

Les propriétés structurales et compositionnelles des échantillons ont été étudiées dans la partie précédente. L'impact des différences observées sur les performances opto-électriques des cellules fait l'objet de cette partie.

B.1 : Influence de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon sur les propriétés opto-électriques des dispositifs

Les échantillons qui vont être analysés ici sont les mêmes que dans la partie II.C.1. Il s'agit de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ standard sur lequel ont été déposées des couches tampon In_2S_3 de 50 nm, à des températures de 100, 150, 200 et 225 °C, ainsi qu'une référence CBD-CdS. Les caractéristiques $J(V)$ de ces échantillons sont présentés dans la figure 3.12.



	CdS	100 °C	150 °C	200 °C	225 °C
V_{oc} (mV)	680	430	460	570	610
J_{sc} (mA.cm ⁻²)	31	29	30	29	30
η (%)	16	7	7,5	10	10,5

Figure 3.12 : Mesures $J(V)$ de cellules avec couches tampon In_2S_3 dont la température du substrat lors du dépôt varie : 100 (en bleu), 150 (en vert), 200 (en orange) et 225 °C (en rouge). Une référence avec couche tampon CBD-CdS est en noir. Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc} , J_{sc} et rendement

Le paramètre principalement influencé par l'augmentation de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon est le V_{oc} , qui augmente avec celle-ci. Lorsque le dépôt est effectué à basse température, le V_{oc} est faible (430 mV). Il augmente progressivement jusqu'à une valeur de 610 mV, qui s'approche de celui de la référence CBD-CdS (680 mV). Ce résultat était celui attendu, et a déjà été observé et expliqué par Pistor *et al.* L'augmentation de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon a un impact très léger sur le J_{sc} , comme le montrent les mesures de rendement quantique présentées dans la figure 3.13

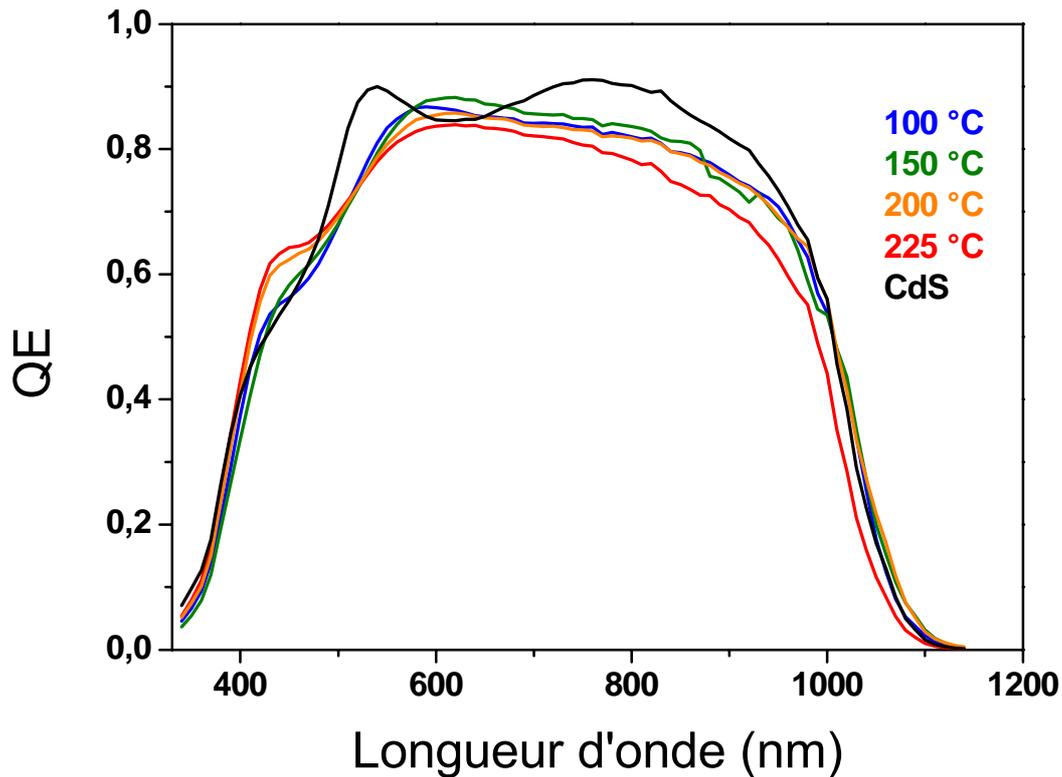


Figure 3.13 : Mesure de rendement quantique de cellules avec couches tampon In_2S_3 dont la température du substrat lors du dépôt varie : 100 (en bleu), 150 (en vert), 200 (en orange) et 225 °C (en rouge). Une référence avec couche tampon CBD-CdS est en noir.

Aux petites longueurs d'onde les couches tampon déposées à 200 et 225 °C montrent une augmentation du rendement quantique. Cette différence est explicable par l'introduction du cuivre dans la structure de la couche tampon, ce qui change son indice de réfraction, donc les interférences au niveau de la cellule [Barreau 6].

Les analyses par spectroscopie Raman présentées dans la figure 2.6 ont mis en évidence que la diffusion du cuivre depuis l'absorbeur jusqu'à la couche tampon était le paramètre le plus influencé par l'augmentation de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon. Plus elle est élevée, moins de cuivre se retrouve à la surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, donc plus l'OVC est épais. Le $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ a une valeur de bande interdite de 1,3 eV, supérieure à celle du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Si on considère que la perte de V_{oc} , par rapport au CdS, est due à des recombinaisons ayant lieu au niveau de l'interface $\text{CIGSe}/\text{In}_2\text{S}_3$, alors l'augmentation de l'épaisseur de l'OVC peut être à l'origine de ce

gain de V_{oc} . La figure 3.14 montre une représentation qualitative d'un diagramme de bande du $Cu(In,Ga)Se_2$ avec couche tampon In_2S_3 dans le cas d'une variation de l'épaisseur de l'OVC

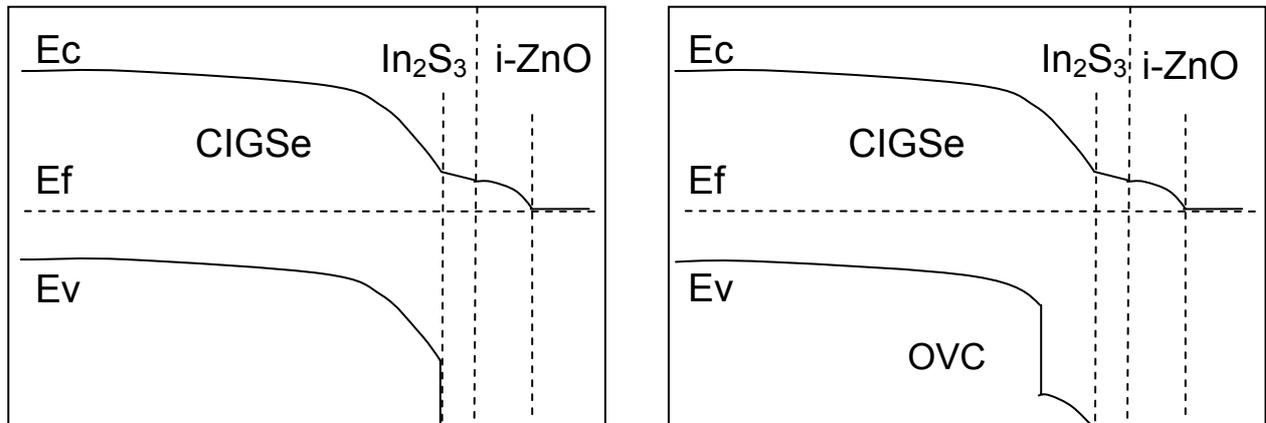
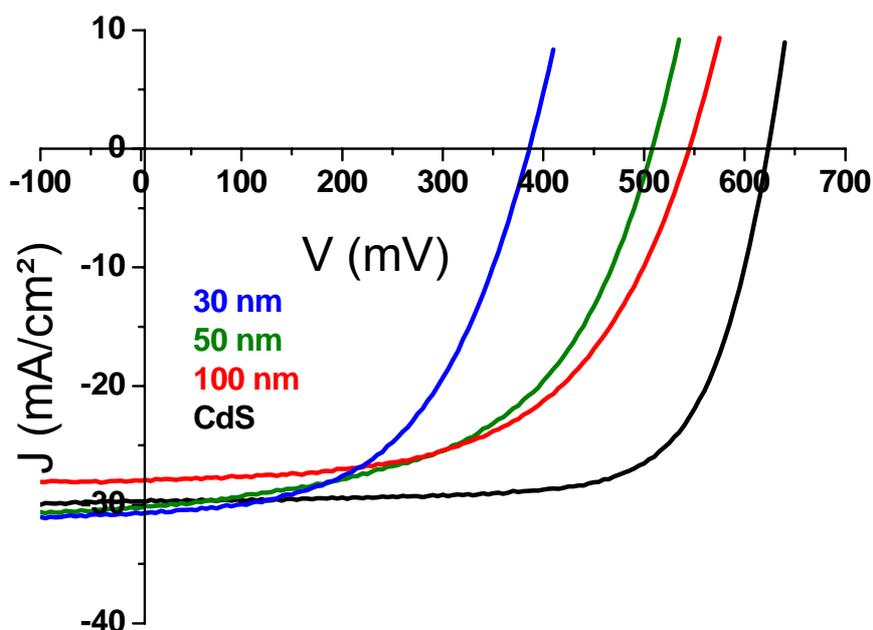


Figure 3.14 : Représentation qualitative du diagramme de bande d'échantillons avec couche tampon In_2S_3 dans le cas standard (à gauche) et celui où la diffusion du cuivre a créé un OVC plus épais (à droite).

La présence de l'OVC, dont la bande valence a une énergie de 0,3 eV inférieure au $Cu(In,Ga)Se_2$ [Schmid 2], minimise la présence des trous au niveau de la jonction électronique. Pour qu'une recombinaison soit possible, il faut que des trous et des électrons soient présents au même endroit. En éloignant les trous dans le matériau, les recombinaisons sont ainsi limitées. Une augmentation du V_{oc} est alors observée.

B.2 : Influence de l'épaisseur de la couche tampon sur les performances électriques

Les échantillons présentés ici sont les mêmes que dans la partie II.C.2, c'est-à-dire des absorbeurs $Cu(In,Ga)Se_2$ standards, sur lesquels ont été déposés des couches tampon In_2S_3 à une température de 200 °C, avec des épaisseurs de 30, 50 et 100 nm. Les mesures $J(V)$ de ces échantillons sont présentées dans la figure 3.15.



	CdS	30 nm	50 nm	100 nm
V_{oc} (mV)	620	380	510	545
J_{sc} (mA.cm ⁻²)	30	30,5	30,5	28
η (%)	13	6	8	8,5

Figure 3.15 : Mesures $J(V)$ des cellules avec couches tampon In_2S_3 dont l'épaisseur varie : 30 (en bleu), 50 (en vert) et 100 nm (en orange). Une référence avec couche tampon CBD-CdS est en noir. Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc} , J_{sc} et rendement

Une couche tampon très fine présente une V_{oc} faible (ici 380 mV). En augmentant l'épaisseur de cette couche, une augmentation très importante du V_{oc} est observée (510 mV à 50 nm). Pour une couche épaisse de 100 nm, le V_{oc} atteint 545 mV, ce qui correspond encore à une augmentation, mais de bien moindre ampleur.

Le J_{sc} est lui aussi impacté par la variation de l'épaisseur. Pour discuter ce point plus précisément les mesures de rendement quantique présentées dans la figure 3.16 seront utilisées.

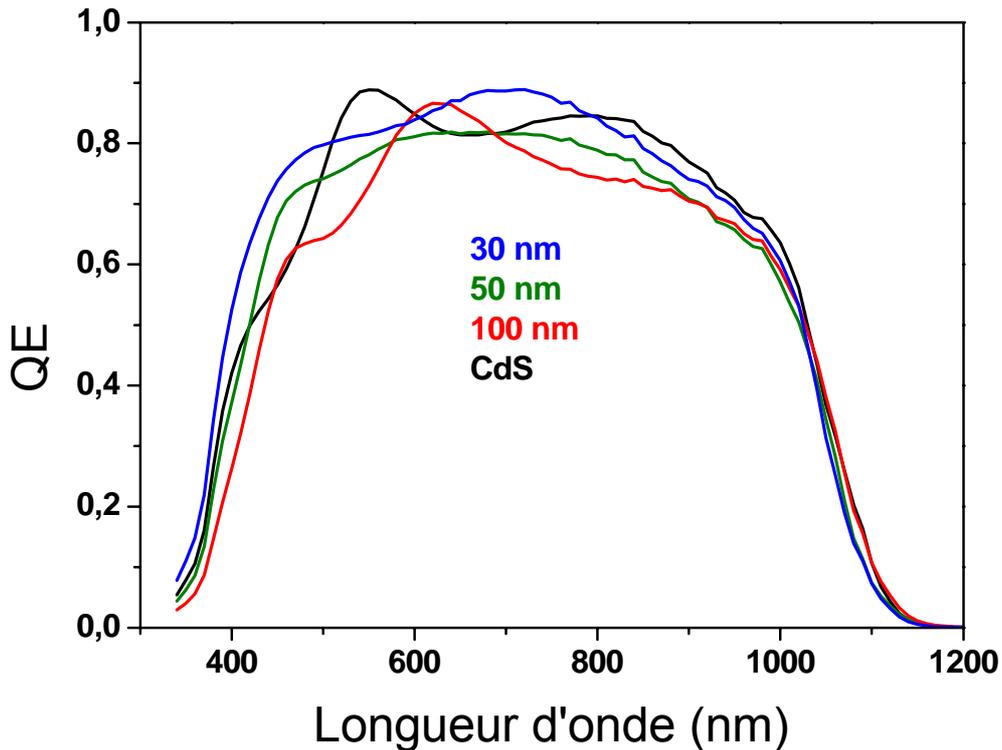


Figure 3.16 : Mesures de rendement quantique de cellules avec couches tampon In_2S_3 dont l'épaisseur varie : 30 (en bleu), 50 (en vert) et 100 nm (en rouge). Une référence avec couche tampon CBD-CdS est en noir.

La perte de courant qui a lieu avec l'augmentation de l'épaisseur est principalement située aux courtes longueurs d'onde. D'après la figure 1.13 la bande interdite de l' In_2S_3 diminue avec l'augmentation de sa teneur en cuivre. Comme il a été présenté dans la partie II.C.2.b, lorsque l'épaisseur de la couche d' In_2S_3 augmente, à température de substrat constante lors du dépôt, la teneur en cuivre de la couche diminue. Dans le cas étudié, cela veut dire que plus la couche est fine, plus sa bande interdite est petite, et donc plus elle devrait présenter d'absorption aux grandes énergies. Ce n'est pas ce qui est montré dans les rendements quantiques, la couche tampon la plus fine ne présentant pas d'absorption pour les photons de grandes énergies.

La bande interdite de l' In_2S_3 a une transition indirecte [Barreau 6], ce qui signifie qu'elle fait intervenir un phonon dans la promotion de l'électron à un niveau d'énergie supérieure. De ce fait, le coefficient d'absorption de ces matériaux est plus faible que celui dont la bande interdite implique une transition directe, comme le CdS par exemple. L'épaisseur traversée devient un paramètre primordial. Dans le cas étudié, il semble qu'une couche tampon In_2S_3 d'une épaisseur de 30 nm soit

quasi transparente aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 400 et 600 nm. Mais lorsque l'épaisseur augmente, notamment pour une épaisseur de 100 nm, l'absorbance de cette couche ne peut plus être négligée. Elle absorbe une partie du rayonnement incident aux grandes longueurs d'onde, réduisant ainsi le J_{sc} .

Les études menées au II.C.2 n'ont pas mis en évidence, comme dans le cas de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon, de différence dans la diffusion du cuivre entre les échantillons. Le modèle présenté en II.D.1 n'est donc pas applicable ici en ce qui concerne l'augmentation du V_{oc} , sans parler des différences sur le J_{sc} . Il faut donc trouver une explication différente.

Peu de travaux ont été réalisés sur l'influence de l'épaisseur des couches tampon In_2S_3 co-évaporées sur les performances électriques des dispositifs. Les études se focalisent généralement sur des épaisseurs allant jusqu'à un maximum de 50 nm, pour éviter les pertes par absorption dans la couche tampon, et supérieures à 20 nm, pour des questions de recouvrement de la surface de l'absorbeur [Pistor] [Couziné-Devy 2].

C : Conclusions

Dans cette partie a été étudiée l'influence de deux paramètres des dépôts des couches tampon In_2S_3 par co-évaporation : la température du substrat lors du dépôt et l'épaisseur de la couche obtenue. L'étude s'est d'abord portée sur l'aspect structural et compositionnel, pour ensuite observer les effets d'un point de vue opto-électronique.

Les études structurales et compositionnelles, principalement effectuées par spectroscopie Raman, ont mis en évidence que la diffusion du cuivre depuis la surface de l'absorbeur dans la couche tampon était un phénomène dépendant de la température du substrat lors du dépôt. Plus elle est élevée, plus la teneur en cuivre de la couche tampon augmente. Les études par spectroscopie Raman ont aussi soulevé un probable problème de cristallinité lorsque la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon est trop basse (< 200 °C). La diffusion du cuivre, qui a pour effet d'augmenter l'épaisseur de l'OVC, influe sur les performances des dispositifs. Par un modèle électrique issu de la littérature, il a été montré qu'un OVC plus épais rend les trous moins disponibles au niveau de la jonction électronique, réduisant ainsi les recombinaisons et augmentant le V_{oc} .

Cette explication n'est, par contre, pas suffisante pour expliquer les différences de performances observées dans le cas d'un changement d'épaisseur. En effet la spectroscopie Raman n'a pas permis de mettre en évidence de variation d'épaisseur de l'OVC, même si la teneur en cuivre dans la couche tampon diminue, avec l'augmentation de son épaisseur. Ce n'est ici que le reflet d'une même quantité de matière qui se répartit dans un volume plus grand.

Chapitre IV :
Interface In₂S₃/i-ZnO

Dans le chapitre précédent ont été mises en évidence les influences de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon d' In_2S_3 et de son épaisseur sur les propriétés structurales et opto-électriques des dispositifs. Il a été montré que la diffusion du cuivre depuis la surface de l'absorbeur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dans la couche tampon est un facteur d'amélioration des performances électriques, contrôlée au moins par la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon, mais n'apparaissant pas dans le cas d'un changement d'épaisseur de cette couche.

Ce chapitre se concentrera sur une explication possible aux évolutions observées sur les dispositifs dont l'épaisseur de la couche tampon varie, à l'aide d'un autre modèle issu de la littérature et plaçant l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$ au cœur des performances photovoltaïques. Cette interface sera donc étudiée en détails. Il y sera mis en évidence la nature des défauts d'interface qui peuvent expliquer l'évolution des performances en fonction de l'épaisseur de la couche tampon.

Une première méthode, se basant sur les propriétés structurales du contact arrière de molybdène, sera utilisée pour palier à ce problème. La dernière partie se concentrera sur les autres pistes explorées pour l'amélioration des performances des cellules, comme le changement des propriétés de la couche de i-ZnO et le traitement de l'absorbeur.

A : Importance de l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$

Q. Nguyen *et al.* [Nguyen] ont proposé un modèle stipulant que les performances des cellules avec couches tampon alternatives de type $\text{In}(\text{OH}_x, \text{S}_y)$ seraient principalement gérées par la présence ou non de défauts à l'interface couche tampon/i-ZnO. Cette interface serait prédominante dans la forme du diagramme de bande, notamment de la courbure de bande du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Dans leur hypothèse, le niveau de Fermi ne serait pas bloqué au niveau de la jonction CIGSe/couche tampon, comme c'est le cas dans le CdS, mais plutôt au niveau de l'interface couche tampon/i-ZnO.

Si ce modèle est appliqué aux échantillons présentés dans ce travail, dont l'épaisseur varie, il est possible d'expliquer les évolutions de performances observées. En faisant l'hypothèse qu'il existe des défauts à l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$ dans nos échantillons, augmenter l'épaisseur de la couche tampon éloignerait cette zone défectueuse de la jonction électronique, amenant à une courbure de bande différente en fonction des échantillons. Une représentation qualitative des diagrammes de bande qui en résulterait est présentée dans la figure 4.1.

Dans ce cas si la zone de défauts est trop proche de la jonction, elle impose une courbure de bande très abrupte pour le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ce qui augmente les recombinaisons, donc réduit le V_{oc} . Lorsqu'une certaine épaisseur est atteinte (probablement autour de 50 nm), la zone de défauts est assez loin de la jonction, afin d'imposer une courbure beaucoup plus douce et réduire ainsi les recombinaisons.

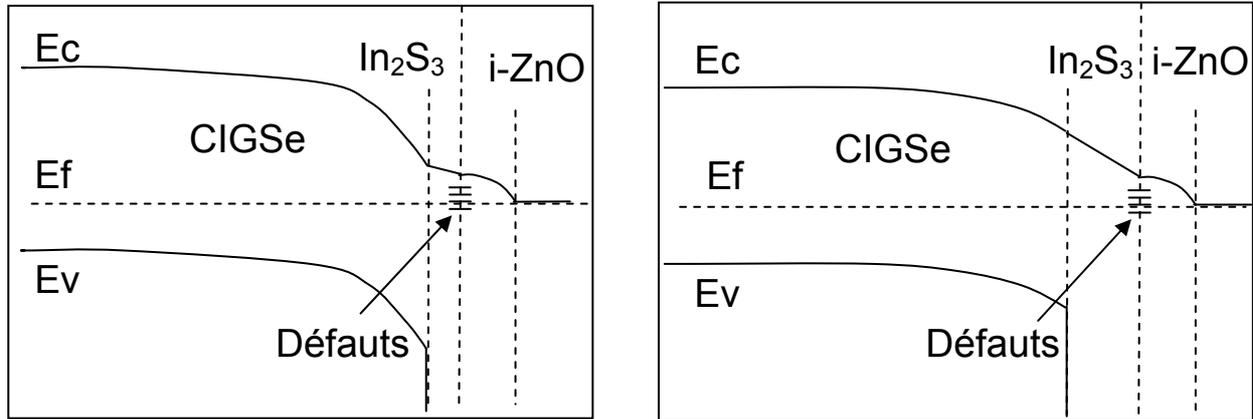


Figure 4.1 : Représentation qualitative du diagramme de bande d'échantillons avec couche tampon In_2S_3 épaisse (à droite) et fine (à gauche) en se plaçant dans l'hypothèse défendue par Q. Nguyen et al.

De plus, une courbure abrupte assurera une meilleure collecte des électrons, ce qui expliquerait les pertes de J_{sc} avec l'augmentation de l'épaisseur.

Le modèle électrique utilisé en II.D.2 repose sur la présence à l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$ de défauts ayant un fort impact sur les performances des cellules solaires. Afin de mettre en évidence la nature de ces défauts et de corrélérer leur présence à une différence de caractéristiques électriques, une étude de surface de l' In_2S_3 a été menée sur deux échantillons. Le dépôt de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est standard, comme présenté dans la partie II.A.1. La couche tampon a été déposée à $200\text{ }^\circ\text{C}$, avec une épaisseur de 50 nm. Avant le dépôt du contact avant, en $\text{i-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$, la surface de la structure $\text{CIGSe}/\text{In}_2\text{S}_3$ a été rincée à l'eau, dans le but de minimiser la présence du composé à l'origine de ces défauts électriques.

A.1 : Spectroscopie Raman

Dans les parties II.C.1.a et II.C.2.a, les mesures par diffraction des rayons X ont mis en évidence que le dépôt de la couche tampon d' In_2S_3 n'avaient pas d'influence sur le volume du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Il peut exister une diffusion de cuivre, quand la température de dépôt du substrat est assez élevée, mais il s'agit là d'un phénomène de surface. De plus, il a aussi été montré qu'à moins d'avoir un dépôt d'au moins 100 nm, ces diagrammes ne présentaient pas de contributions exploitables correspondant à l' In_2S_3 . La nécessité de comparer des diagrammes de diffraction des rayons X pour vérifier les propriétés de l'interface $\text{CIGSe}/\text{In}_2\text{S}_3$ n'apparaît donc pas comme pertinente, seule sera utilisée la spectroscopie Raman.

Il semble peu probable qu'un traitement aussi peu invasif que le rinçage de la surface de la couche tampon ait un effet sur ses propriétés de structure ou de composition, mais cela a tout de même été vérifié par spectroscopie Raman, présentée dans la figure 4.2 :

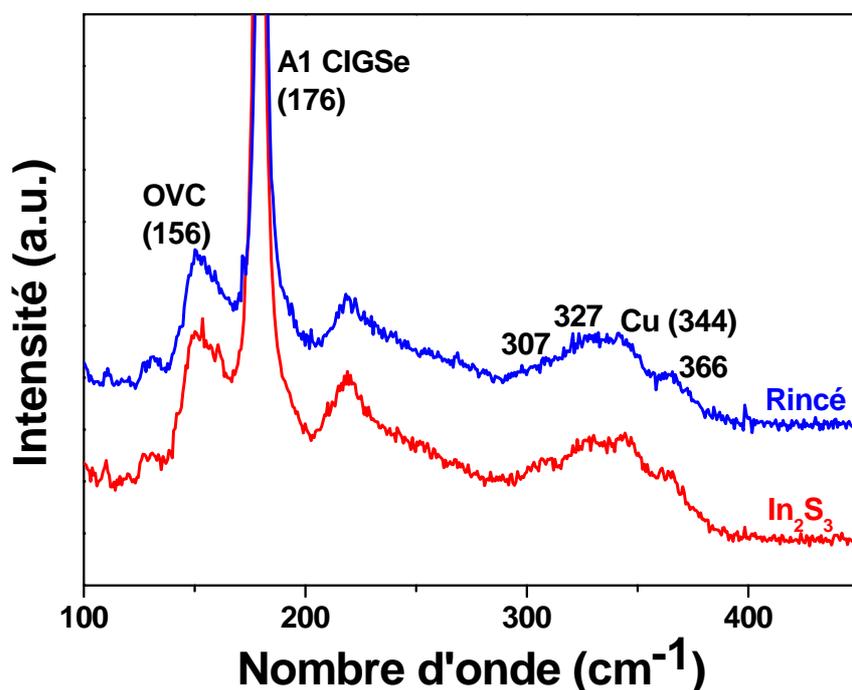


Figure 4.2 : Spectres Raman mesurés sur un échantillon standard d' In_2S_3 (en rouge) et un autre dont la surface de la couche tampon a été rincée à l'eau (en bleu)

Quelle que soit la partie du spectre étudiée, il n'existe aucune différence entre les spectres. Ces mesures ne permettent donc pas de mettre clairement en évidence une différence compositionnelle entre l'échantillon de référence et l'échantillon dont la surface de la couche tampon a été rincée avant le dépôt de la couche fenêtre.

A.2 : XPS de la surface de la couche tampon

Les défauts électroniquement actifs dans les cellules solaires sont généralement des composés présents au niveau de l'impureté, donc en très faibles quantités. Afin d'obtenir des informations sur ce genre de concentrations, l'XPS a été utilisé pour sonder la surface de la couche tampon avec ou sans rinçage.

Ces analyses ont été effectuées en utilisant un spectromètre Kratos Axis Ultra en utilisant l'émission Al K α de longueur d'onde 1486,6 eV. La pression de la chambre lors de l'analyse est de 10^{-8} Pa et l'analyse est effectuée sur une surface de 700x300 μm^2 . Tous les spectres ont été recalés sur le pic C 1s de l'XPS (284,7 eV). Dans un premier temps le spectre large est présenté dans la figure 4.3:

Sur ce spectre apparaissent les éléments constitutifs d'une couche d' In_2S_3 : l'indium et le soufre. Des contributions du cuivre apparaissent, ce qui valide la présence de cuivre diffusant dans la couche d' In_2S_3 depuis la surface de la l'absorbeur, et ce dans l'intégralité de la couche tampon (on est ici dans une analyse de surface de cette couche tampon). Aucune contribution attribuable au gallium ou au sélénium n'est visible, ce qui prouve qu'il ne s'agit pas de cuivre directement lié à l'absorbeur, mais bien ayant diffusé dans la couche tampon. Enfin apparaissent des pics relatifs à des contributions du sodium.

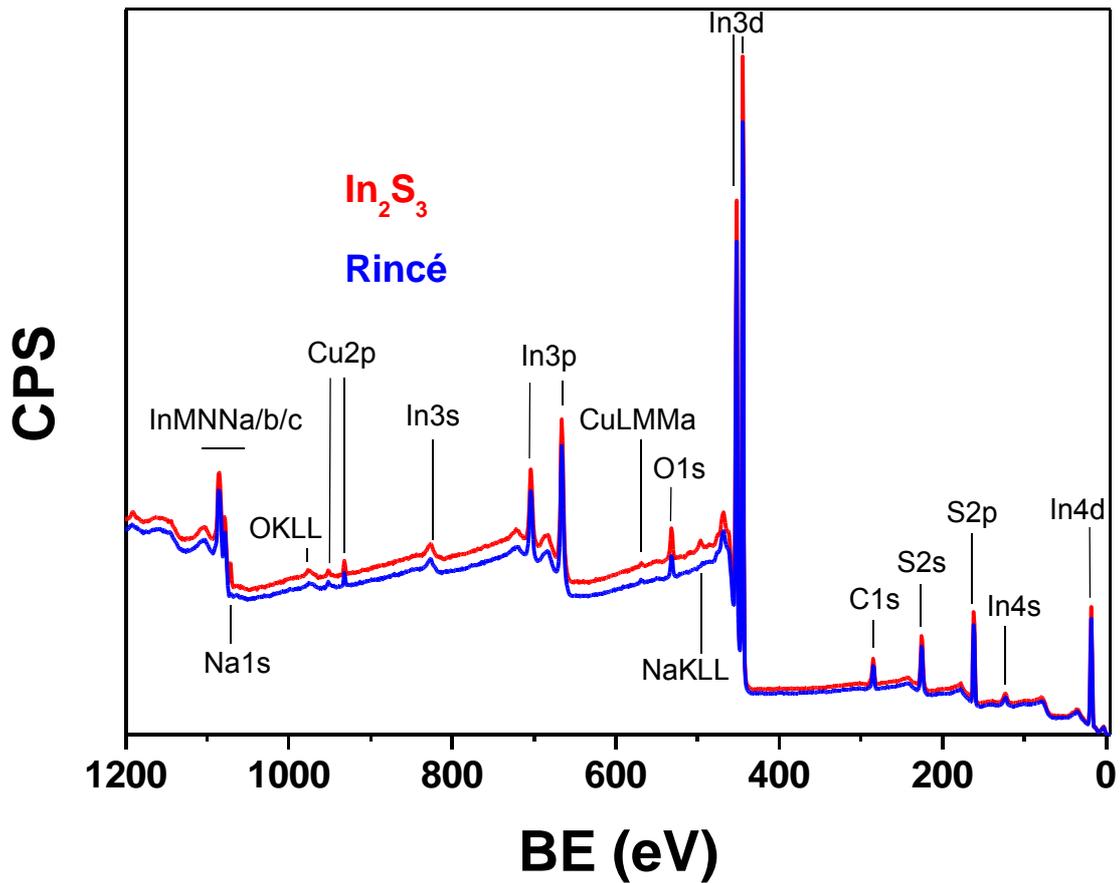


Figure 4.3 : Spectre large d’XPS mesuré sur un échantillon standard d’ In_2S_3 (en rouge) et un autre dont la surface de la couche tampon a été rincée à l’eau (en bleu)

Le sodium est un élément important pour les performances électriques des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, il n’est donc pas aberrant d’en trouver ici, dans la mesure où il a été montré au I.C.3 qu’il était possible que le sodium s’intègre dans la structure de l’ In_2S_3 , en changeant les propriétés optiques. L’absence de la présence du sodium dans les précédentes mesures s’explique simplement par le fait qu’il est généralement présent au sein de la structure $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en petites quantités, principalement aux joints de grains [Couzinié-Devy 3], ne changeant ainsi pas les propriétés macroscopiques des structures dans lesquelles il se trouve. Enfin, apparaissent aussi des contributions liées au carbone et à l’oxygène, ce qui est courant dans les mesures XPS de surface et correspondent à des contaminations, dues à l’exposition à l’air préalable à la mesure.

Dans l’optique d’une analyse plus précise de chacun de ces pics, des spectres de zones ont été réalisés pour les contributions les plus intenses de chaque élément, et présentés dans la figure 4.4.

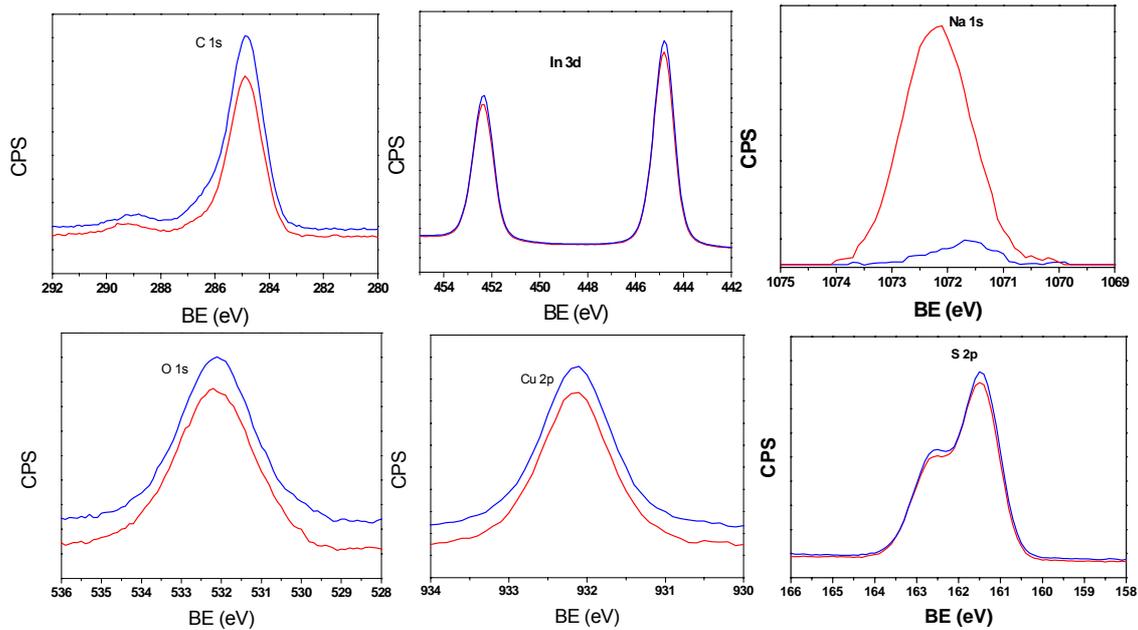


Figure 4.4 : Spectres de zone mesurés sur un échantillon standard d' In_2S_3 (en rouge) et un dont la surface de la couche tampon a été rincée à l'eau (en bleu). Les zones sont centrées sur les contributions C 1s, Cu 2p, Na 1s, O 1s, In 3d et S 2p du spectre.

Ces figures ne montrent pour la plupart aucun changement entre les échantillons, en tout cas pour les spectres de l'indium, du cuivre, du soufre, de l'oxygène et du carbone. Le plus intéressant de tous est le spectre du sodium. Lorsque la surface de la couche tampon est rincée juste avant l'analyse, l'intensité du pic Na 1s est fortement réduite. Il existe une contribution résiduelle cependant, à 1071,5 eV, ce qui permet de mettre en évidence que le pic présent sur l'échantillon non-rincé doit avoir deux contributions, à 1071,5 et 1072,3 eV. S'il apparaît clair que la contribution principale vient d'un composé de surface qui a été retiré par le rinçage, il reste à s'interroger sur la deuxième contribution. Il est possible qu'il s'agisse là de sodium se trouvant au sein de la structure In_2S_3 , qui serait par conséquent inamovible par un tel traitement de surface.

D'après les mesures effectuées par M. Bär *et al* [Bär 2], il se forme, en surface des échantillons comportant une couche tampon de type In_2S_3 , des agrégats de Na_2S . Ce constat est difficile à reproduire dans les expériences présentées ici, dans la mesure où aucun changement dans la contribution du soufre n'a été relevé.

Même si la formulation exacte du composé sodé qui se trouve à la surface de l' In_2S_3 , et qui serait donc potentiellement le défaut d'interface à l'origine des faibles V_{oc} observés dans le cas de couches tampon fines, est difficile à déterminer avec les mesures proposées, il semble que le seul souci qui puisse se présenter, dans le cas des échantillons de ce travail, soit lié à la présence d'atomes de sodium à l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$.

B : Influence du contact arrière de molybdène sur les propriétés structurales et de composition

B.1 : Analyses par DRX

Des dépôts de cellules avec couche tampon In_2S_3 ont été réalisés en utilisant des substrats de molybdène de porosité croissante. Plus la porosité du substrat Verre/Mo augmente, moins le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ déposé sur ce substrat contiendra de sodium. Les trois substrats différents utilisés seront nommés Moly -, Moly et Moly +, en fonction de leur apport en sodium. Lors du dépôt de la couche tampon, plus l'absorbeur sur lequel elle sera déposée contiendra de sodium, plus il en diffusera dans la couche tampon. L'absorbeur est synthétisé selon la méthode indiquée dans la partie II.A.1. Le sodium ayant un effet sur la structure du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées, et sont présentées dans la figure 4.5.

L'indexation se fait ici aussi selon la fiche JCPDS 35-1102. L'épaulement des pics vers les grands angles, déjà discuté dans la partie II.C.1, est lui aussi visible, et augmente avec la porosité du molybdène. Il existe de plus une différence d'orientation préférentielle des échantillons. Afin de quantifier cette orientation, les facteurs de Lotgering, rassemblés dans le tableau 3.1, ont été calculés.

La référence CBD-CdS a été déposée sur le même substrat que le Moly -, il n'est donc pas étonnant qu'ils présentent la même orientation préférentielle (220). Le Moly quand à lui ne montre pas d'orientation préférentielle, enfin le Moly + a une très forte orientation dans la direction (112).

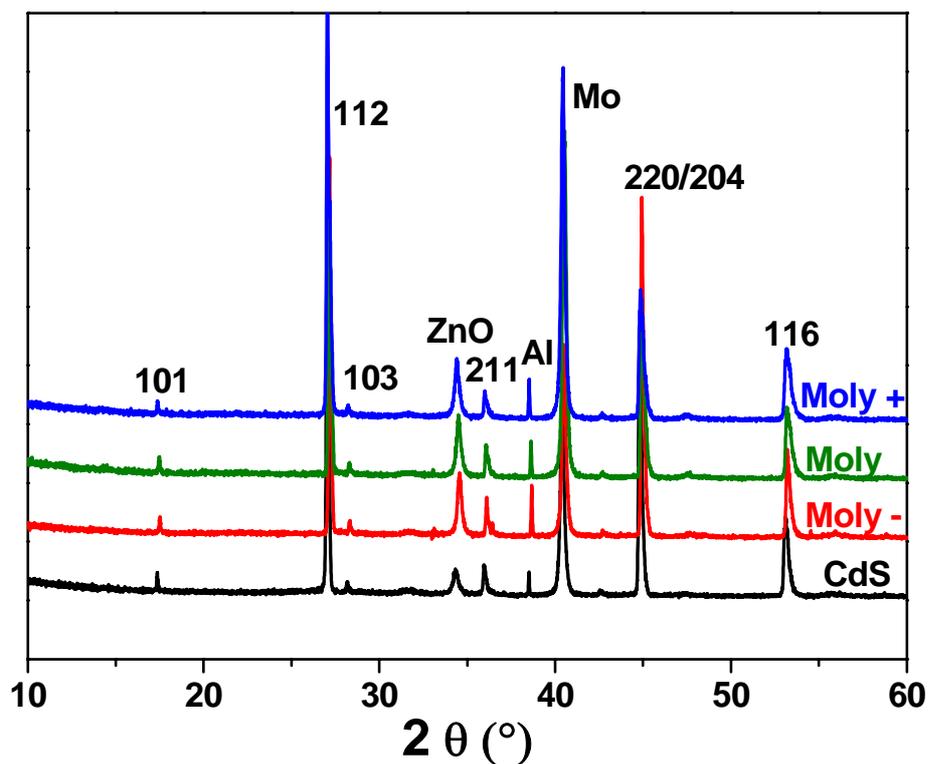


Figure 4.5 : Diagramme DRX des échantillons avec couches tampon In_2S_3 déposées sur 3 substrats de molybdène différents, nommés Moly - (rouge), Moly (vert) et Moly + (bleu) dont la porosité va comme suit : Moly + < Moly < Moly -. Une référence avec couche tampon CBD-CdS a été déposée (noir) en utilisant le même substrat que le Moly -.

	CdS	Moly -	Moly	Moly +
(112)	0,04	-0,02	0,12	0,37
(220)	0,18	0,22	-0,01	0,12

Tableau 3.1 : Calcul des facteurs de Lotgering pour les réflexions des plans (112) et (220) pour les échantillons avec couche tampon In_2S_3 déposés sur les substrats Moly - (rouge), Moly (vert) et Moly + (bleu). La référence avec couche tampon CBD-CdS a été déposée en utilisant le même substrat que le Moly -.

L'orientation préférentielle du $Cu(In,Ga)Se_2$ est corrélée au taux de sodium. Il semble donc que le Moly + soit celui qui est le plus chargé en sodium, tandis que le Moly - est celui qui en est le plus

dépourvu. Ce résultat est cohérent avec l'évolution de la densité du contact arrière. Ce résultat est aussi cohérent avec l'épaule plus prononcée des pics avec l'augmentation de la porosité du contact arrière, l'effet du sodium sur les gradients de composition ayant déjà été discuté. Le sodium est un élément dont la présence influence le gradient de gallium observé dans les échantillons analysés ici. Plus sa concentration est grande pendant le dépôt, plus le gradient sera prononcé. L'épaule plus prononcée des pics de diffraction, traduisant un gradient de gallium plus fort, est là aussi une indication de la plus grande présence de sodium dans le Cu(In,Ga)Se_2 au fur et à mesure que la porosité du contact arrière augmente.

B.2 : Analyse par spectroscopie Raman

Afin de vérifier s'il existe des différences de structure ou de composition au niveau de la couche tampon, les échantillons présentés au III.B.1 ont aussi été analysés par spectroscopie Raman, dont les spectres sont présentés dans la figure 4.6 :

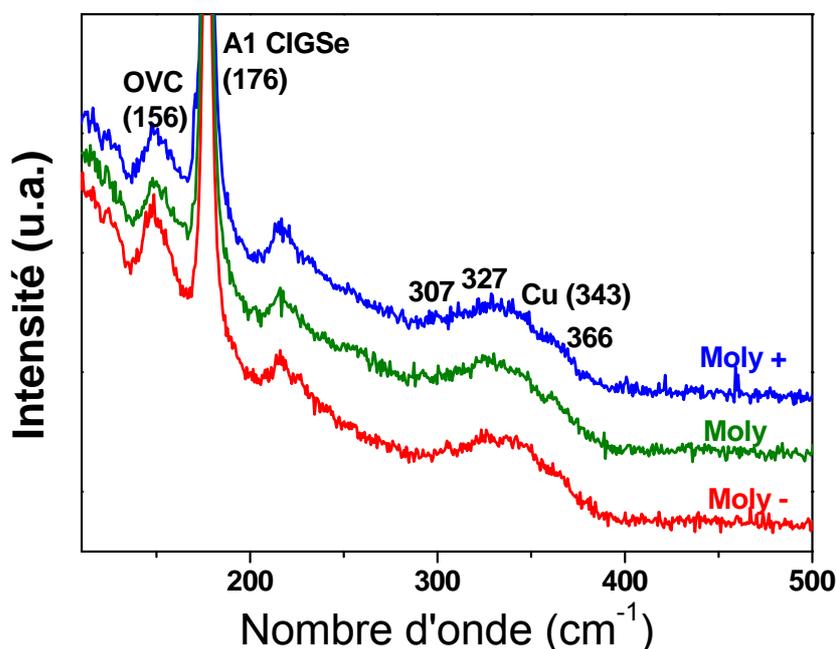


Figure 4.6 : Spectres Raman des échantillons avec couche tampon In_2S_3 déposés sur les substrats Moly – (rouge), Moly (vert) et Moly + (bleu).

La zone relative aux composés soufrés ne présente pas de différence, ce qui laisse supposer qu'aucun changement ne s'opère au niveau de la couche tampon In_2S_3 . Dans la zone relative aux composés à base de sélénium, il semble que l'OVC de l'échantillon Moly - soit plus important. Dans la mesure où le cuivre ne se trouvant pas à la surface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ne se retrouve pas dans l' In_2S_3 , ce résultat semble difficile à interpréter.

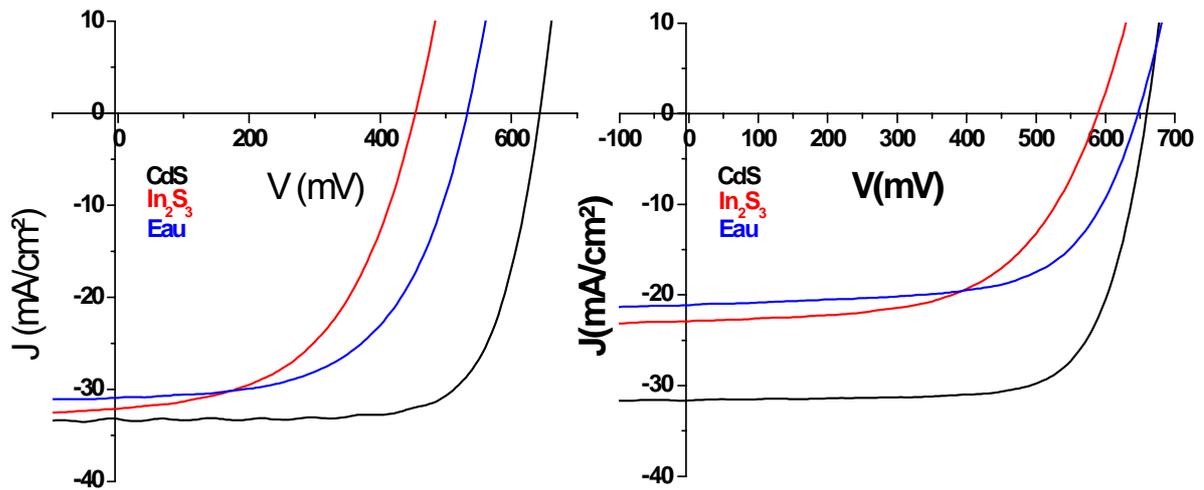
À partir de ces analyses, il ne semble tout de même pas se trouver d'indications d'une influence de la quantité de sodium disponible lors du dépôt de la couche tampon sur les propriétés structurales de l' In_2S_3 .

C: Caractérisations électriques

C.1 : Rinçage de la surface de la couche tampon

Les études présentées au III.A.2 ont mis en évidence qu'il existait en surface de l' In_2S_3 une ségrégation de composés sodés, éliminables par un rinçage à l'eau. Afin de vérifier leur influence sur les performances électriques des dispositifs, deux jeux d'échantillons ont été synthétisés, un épais et un fin. Tous les absorbeurs sont standards, les couches tampon sont déposées à 200 °C, avec des épaisseurs de 30 et 90 nm. Pour chaque épaisseur, un des échantillons a suivi une procédure de dépôt standard, tandis que l'autre a vu la surface de sa couche tampon rincée avant le dépôt de la fenêtre optique $i\text{-ZnO/ZnO:Al}$. Les caractéristiques $J(V)$ de ces échantillons sont présentées dans la figure 4.7.

Lorsque la surface de l'absorbeur est rincée avec de l'eau une augmentation du V_{oc} , ainsi qu'une diminution du J_{sc} sont observées. Le V_{oc} passe de 450 à 540 mV dans le cas des échantillons fins, tandis qu'il passe de 590 à 650 mV, très proche de la référence CdS (660 mV), dans le cas des échantillons épais. Il est remarquable que lorsqu'il s'agit d'une couche tampon épaisse, l'augmentation soit moins prononcée.



	CdS (30 nm)	In ₂ S ₃ 30 nm	Rincé 30 nm	CdS (90 nm)	In ₂ S ₃ 90 nm	Rincé 90 nm
V _{oc} (mV)	640	450	530	660	580	640
J _{sc} (mA/cm ²)	32	30,5	31	31	21,5	20,5
η (%)	15	7,5	9	15	7,5	8,5

Figure 4.7 : Caractéristiques courant-tension d'échantillons dont la couche tampon In₂S₃ mesure 30 (à gauche) et 90 nm (à droite). Pour chaque épaisseur la surface de la couche tampon d'un des échantillons a été rincée à l'eau avant le dépôt du contact avant (en bleu) tandis que l'autre n'a pas été traitée (en rouge). Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc}, J_{sc} et rendement

En ce qui concerne l'évolution du J_{sc}, il est préférable de discuter à partir des mesures de rendement quantique présentées en figure 4.8.

Lorsque l'échantillon est épais l'absorbance de la couche tampon devient assez importante pour influencer sur les performances des cellules, amenant à la perte visible sur le rendement quantique aux courtes longueurs d'onde. La perte de collecte, visible sur l'ensemble du spectre, ne peut par contre pas être expliquée par ce seul fait, un effet électrique doit aussi être en jeu dans le cas de ces échantillons. Une fois l'échantillon rincé, il est aussi observé une perte de collecte sur l'ensemble du spectre.

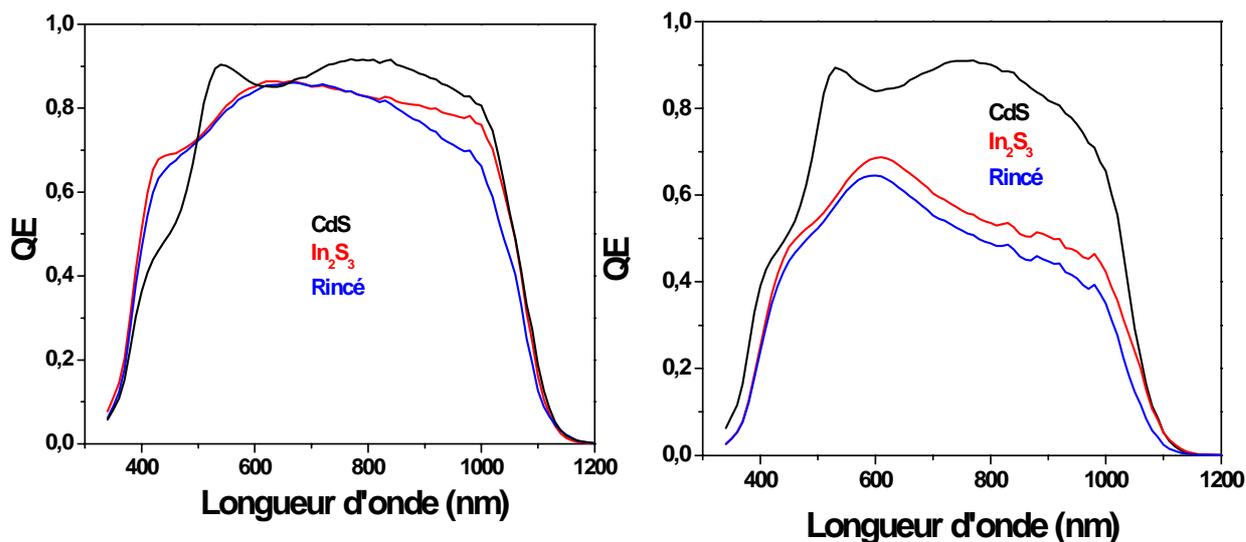
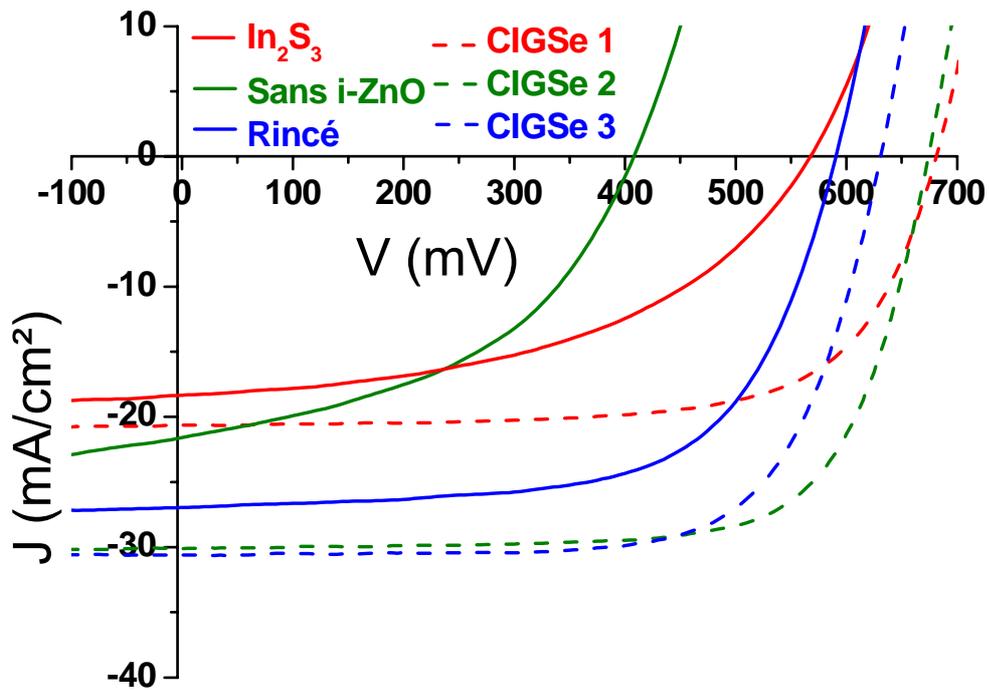


Figure 4.8 : Mesures de rendement quantique d'échantillons dont la couche tampon In_2S_3 mesure 30 (à gauche) et 90 nm (à droite). Pour chaque épaisseur la surface de la couche tampon d'un des échantillons a été rincée à l'eau avant le dépôt du contact avant (en bleu) tandis que l'autre n'a pas été traité (en rouge)

Lorsque les couches tampon sont fines, la perte visible précédemment aux grandes longueurs d'onde n'est plus présente, la couche est transparente aux longueurs d'onde étudiées. Une fois rincée, la perte de collecte sur l'ensemble du spectre n'est plus visible, mais il apparaît une différence aux grandes longueurs d'onde.

C.2 : Importance du i-ZnO

Dans l'optique de s'assurer de l'importance, pour les performances des dispositifs, de cette interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$ des dépôts ont été effectués sans le ZnO intrinsèque. Trois échantillons ont été synthétisés : un dépôt de type standard qui servira de référence, un dont la surface de la couche tampon a été rincée avec de l'eau comme dans la partie précédente, et enfin un où la seule différence dans le procédé a été de ne pas déposer de i-ZnO, donc de déposer directement le ZnO:Al sur l' In_2S_3 . Les dépôts ayant été réalisés sur trois absorbeurs différents, mais théoriquement déposés selon la même méthode standard, des références CBD-CdS ont été réalisées pour chacun d'eux. Les mesures J(V) de ces 3 échantillons sont présentées dans la figure 4.9



	CIGSe 1	CIGSe 2	CIGSe3	In ₂ S ₃	Sans i-ZnO	Rincé
V _{oc} (mV)	680	670	630	560	410	580
J _{sc} (mA/cm ²)	20,5	30	30,5	18	21	27
η (%)	10	14,5	14	5	4	8,5

Figure 4.9 : Caractéristiques courant-tension mesurées sur des échantillons avec couche tampon In₂S₃ (rouge), dont la surface a été rincée à l'eau (bleu) et dont la couche de i-ZnO n'a pas été déposée. Les courbes en pointillés correspondent à la référence CdS de l'absorbeur sur lequel chaque dépôt de couche tampon différente a été effectué. Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc}, J_{sc} et rendement

Les échantillons ayant été déposés sur trois absorbeurs différents, il convient de commencer par comparer les dépôts avec couches tampon CBD-CdS. Bien qu'ils aient été déposés par la même méthode, ils présentent des performances différentes, due à une différence de la teneur en gallium des échantillons. Dans un souci de simplicité ils seront appelés CIGSe 1 (correspondant au dépôt de la couche tampon In₂S₃ standard), CIGSe 2 (correspondant au dépôt où la couche de i-ZnO n'a pas été déposée) et CIGSe 3 (correspondant au dépôt où la surface de la couche tampon a été rincée). Il semble manifeste qu'il existe une différence de composition en gallium entre les échantillons. Le

faible J_{sc} du CIGSe 1 indique que sa teneur en gallium est la plus haute, alors que le V_{oc} plus faible du CIGSe 3 montre qu'il est celui en ayant le moins. Ce phénomène se voit d'autant mieux sur les mesures de rendement quantique présentées dans la figure 4.10 :

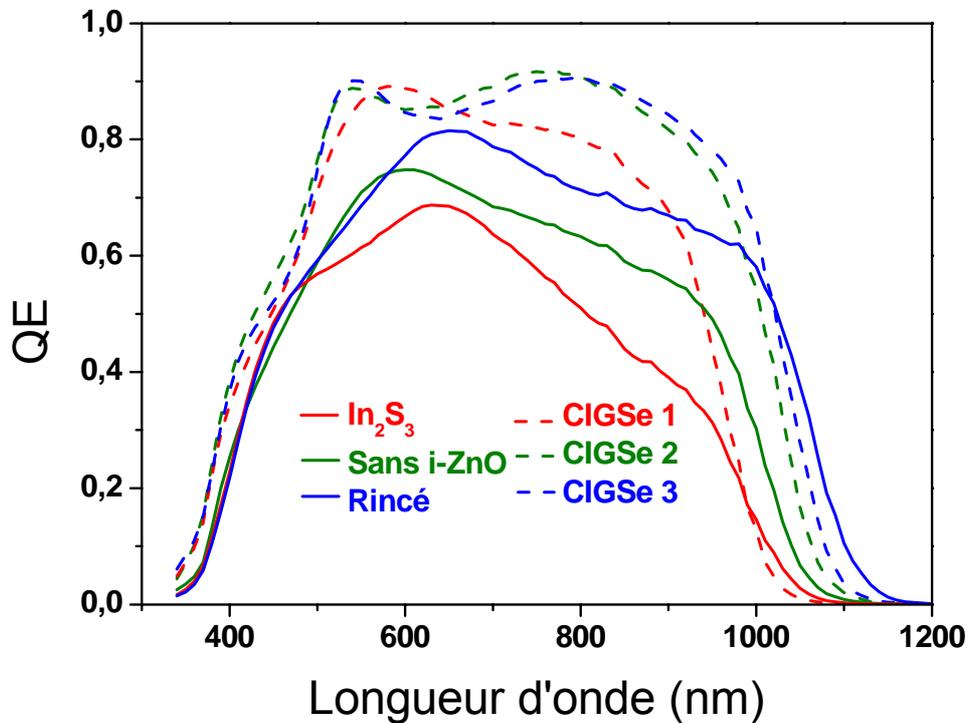


Figure 4.10 : Rendements quantiques mesurés sur des échantillons avec couche tampon In_2S_3 déposé sur le CIGSe 1 (rouge), dont la couche de $i-ZnO$ n'a pas été déposée sur le CIGSe 2 (vert) et dont la surface a été rincée à l'eau sur le CIGSe 3 (bleu).

Le seuil d'absorption pour le $Cu(In,Ga)Se_2$ est décalé suivant les échantillons, montrant qu'il existe une différence entre la valeur de la bande interdite (E_g) des échantillons allant comme suit : $E_g(CIGSe\ 1) > E_g(CIGSe\ 2) > E_g(CIGSe\ 3)$. La différence entre les performances de la couche tampon In_2S_3 et celles de la couche tampon CBD-CdS correspondante sera par la suite utilisée, pour pouvoir comparer les échantillons sur lesquels ont été déposées des couches tampon alternatives

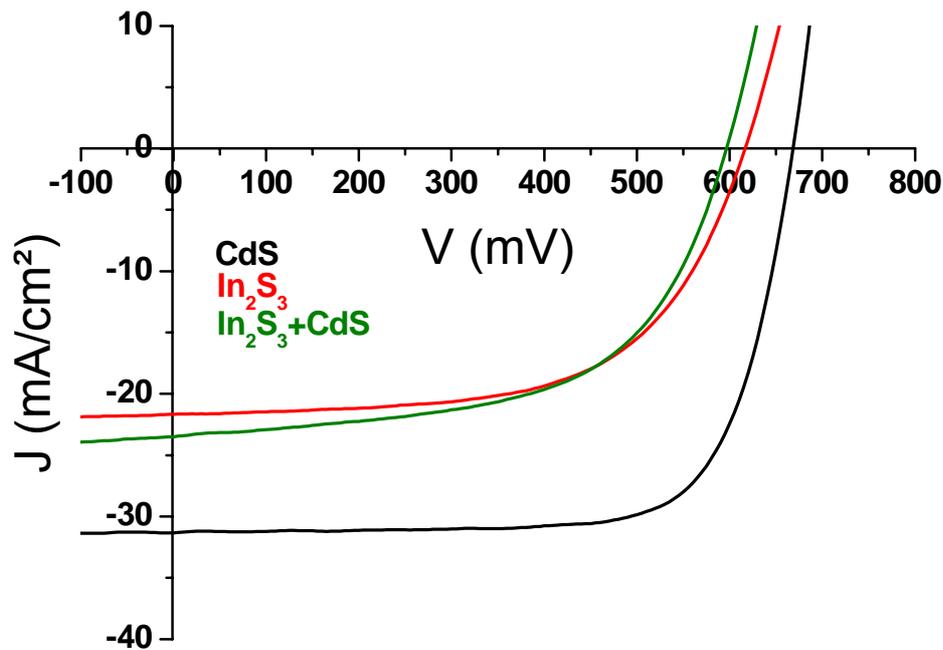
L'échantillon avec couche tampon In_2S_3 standard présente un ΔV_{oc} de 120 mV, alors que l'échantillon rincé présente un ΔV_{oc} de 50 mV. Comme dans le cas présenté en III.C.1 rincer la surface de la couche tampon In_2S_3 amène à une augmentation du V_{oc} des cellules. Dans le cas où le

i-ZnO n'a pas été déposé, il est observé un ΔV_{oc} de 260 mV. Contrairement au cas de Q. Nguyen *et al.* [Nguyen], ne pas déposer de i-ZnO conduit à une baisse du V_{oc} .

Les différences entre les échantillons sur les mesures de rendement quantique, donc sur le J_{sc} , sont principalement dues aux différences entre les taux de gallium des échantillons. La différence de collecte sur l'ensemble du spectre dans le cas du CIGSe 3 avec couche tampon In_2S_3 montre qu'il existe un problème électrique pour ce dépôt, qui n'est pas présent pour les autres échantillons.

Dans leurs travaux, Q. Nguyen *et al.* [Nguyen] ont déposé des bi-couches tampon In_2S_3/CdS , pour étudier l'influence des différentes interfaces sur les performances électriques de dispositifs avec une couche tampon CBD- In_2S_3 . Dans le cas traité ici, il semble impossible de faire un empilement de structure CIGSe/ $CdS/In_2S_3/i-ZnO$ dans la mesure où le dépôt de la couche tampon d' In_2S_3 est réalisé à 200 °C, ce qui aurait un impact très négatif sur la couche de CBD- CdS . Un empilement de structure CIGSe/ $In_2S_3/CdS/i-ZnO$ a été réalisé. Dans la référence, cet empilement avait permis de pallier l'absence de i-ZnO et même d'améliorer les résultats, par rapport à un empilement standard. L'absorbeur et la couche tampon CBD- CdS sont standards. La couche tampon In_2S_3 a été déposée à 200 °C, avec une épaisseur de 90 nm. Les mesures $J(V)$ de ces cellules sont présentées dans la figure 4.11.

Contrairement aux travaux de Q. NGuyen *et al.*, il n'est pas observé dans le cas de nos échantillons d'amélioration des performances lorsqu'on dépose une couche de CdS pour former l'interface avec le i-ZnO.

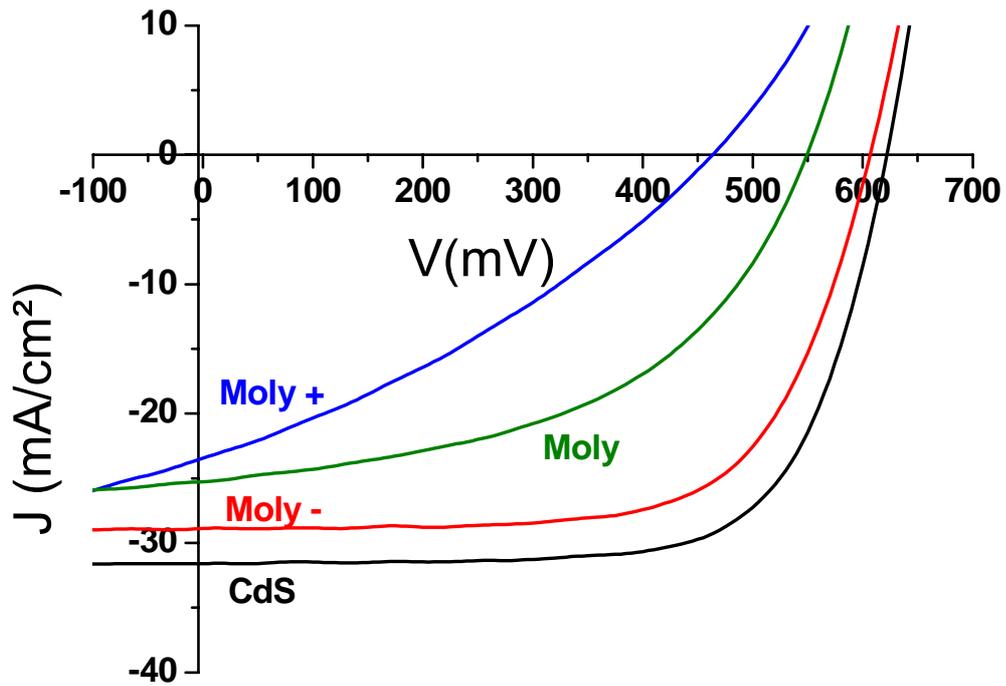


	CdS	In ₂ S ₃	In ₂ S ₃ +CdS
V _{oc} (mV)	680	620	600
J _{sc} (mA/cm ²)	31	21	24
η (%)	15	7	7

Figure 4.11 : Caractéristiques $J(V)$ réalisées sur des cellules avec couche tampon In_2S_3 (en rouge), bicouche tampon In_2S_3/CdS (en vert) et CdS (en noir). Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc} , J_{sc} et rendement.

C.3 : Influence du contact arrière de molybdène sur les performances électriques des dispositifs

Une étude de structure du dispositif a été menée au III.B.2, lorsque les propriétés du contact arrière, plus précisément sa perméabilité au sodium, étaient changées. Les analyses effectuées ont surtout mis en évidence des différences d'orientation préférentielle et de gradient de composition, pouvant être reliées à la variation de l'apport en sodium permis par ces contacts arrière lors du dépôt de l'absorbeur. La figure 4.12 présente les caractéristiques $J(V)$ des échantillons analysés en III.B.2.



	CdS	Moly -	Moly	Moly +
V_{oc} (mV)	620	610	550	460
J_{sc} (mA/cm ²)	32	29	25	23
η (%)	15	11,5	7,5	4

Figure 4.12 : Caractéristiques courant-tension mesurées sur des échantillons avec couches tampon In_2S_3 déposées sur 3 substrats de molybdènes différents, nommés Moly - (rouge), Moly (vert) et Moly + (bleu) dont la porosité va comme suit : Moly - < Moly < Moly +. Une référence avec couche tampon CBD-CdS a été déposée (noir) en utilisant le même substrat que le Moly -. Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc} , J_{sc} et rendement.

Il est indéniable que changer le contact arrière, par conséquent l'apport en sodium dans l'absorbeur, a un impact majeur sur les performances électriques des dispositifs. Le V_{oc} augmente avec la diminution de la quantité de sodium présumée dans le $Cu(In,Ga)Se_2$, de 460 à 550 puis 610 mV dans le cas de l'échantillon où le molybdène est le plus compact. Ce dernier échantillon présente d'ailleurs des performances très proches de la référence CdS, dont le V_{oc} est de 620 mV.

Le J_{sc} subit aussi des changements. Les rendements quantiques présentés dans la figure 4.13 aideront à discuter ce point.

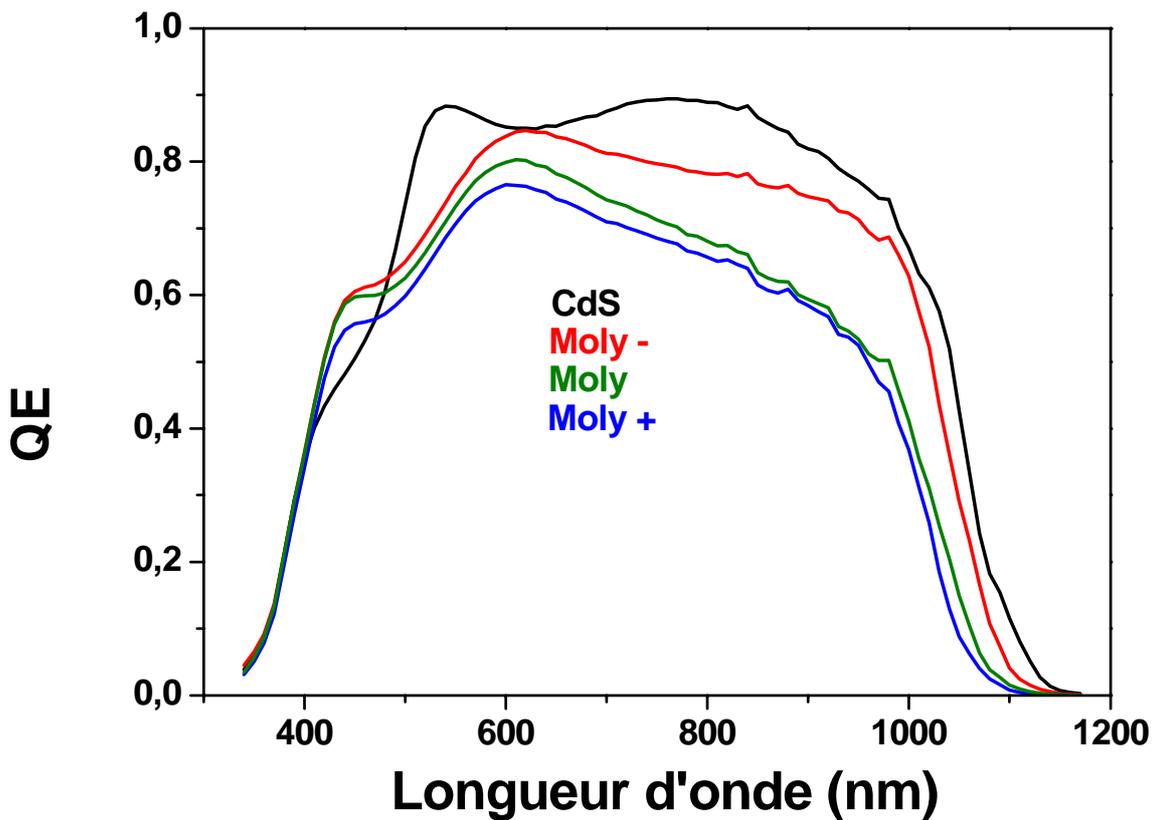


Figure 4.13 : Mesures de rendement quantique sur des échantillons avec couches tampon In_2S_3 déposés sur 3 substrats de molybdènes différents, nommés Moly - (rouge), Moly (vert) et Moly + (bleu). Une référence avec couche tampon CBD-CdS a été déposée (noir) en utilisant le même substrat que le Moly -.

Les pertes de J_{sc} lorsque le taux de sodium augmente sont principalement situées aux grandes longueurs d'onde, mais il existe aussi une perte de collecte sur l'ensemble du spectre. Les analyses par DRX présentées en figure 3.6 ont mis en évidence des différences d'orientation préférentielle et de gradients de composition. Mais il est ici question de variations faibles qui ne peuvent pas, à elles seules, expliquer les grandes variations de performances des cellules montrées dans la figure 4.12.

Il faut donc dans le cas des couches tampon alternatives In_2S_3 déposer sur un substrat de molybdène assez dense pour limiter au maximum la diffusion du sodium dans le $Cu(In,Ga)Se_2$, sans pour autant priver l'absorbeur des effets bénéfiques de celui-ci, et trouver des solutions pour limiter son influence. Dans la suite de ce travail le substrat verre/molybdène qui sera utilisé sera le Moly -.

D. Ingénierie de l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$

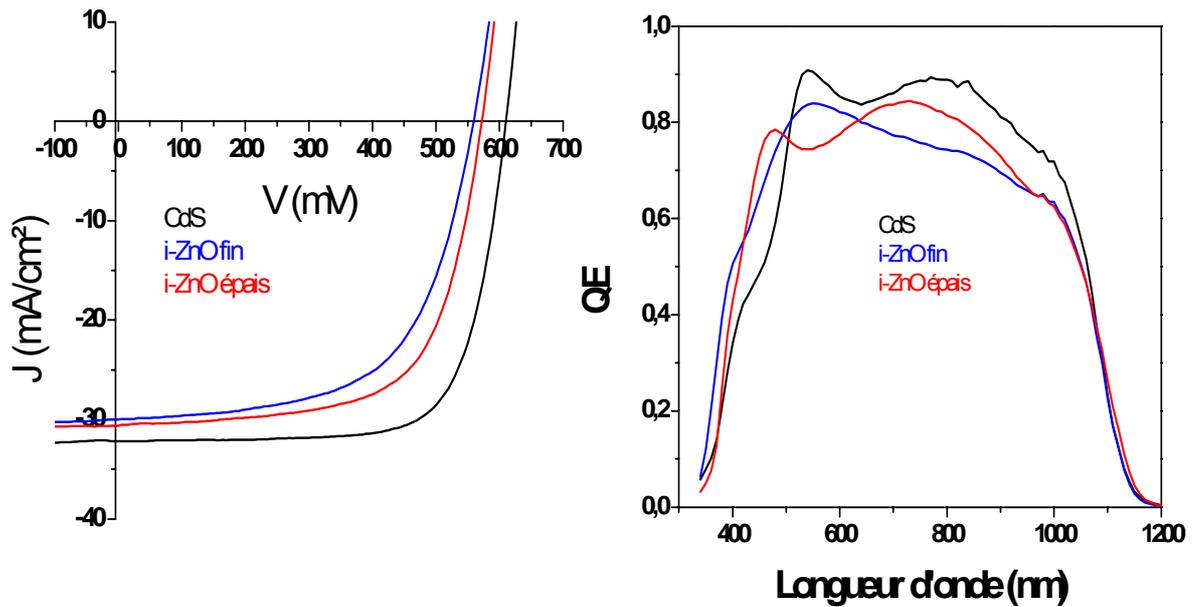
Dans la partie précédente, le rôle très important joué par le sodium, présent au sein de l'absorbeur au moment du dépôt de la couche tampon In_2S_3 , a été mis en évidence dans l'évolution des performances des cellules solaires. Les mesures effectuées permettent d'imaginer deux voies principales d'augmentation de ces performances : (i) travailler sur les propriétés du contact avant $\text{i-ZnO}/\text{ZnO:Al}$ (ii) limiter, voire supprimer la diffusion du sodium à la surface de la couche tampon lors de son dépôt. Ces deux approches vont être traitées dans cette partie.

D.1 : Influence de l'épaisseur du i-ZnO sur les performances des cellules

Les mesures présentées en III.C.2 ont mis en évidence l'importance de la présence d'une couche de i-ZnO pour les dispositifs avec couche tampon In_2S_3 . Au lieu de simplement la supprimer, il est aussi possible de faire varier ses propriétés. Deux possibilités ont été explorées, modifier l'épaisseur de i-ZnO , et modifier sa résistivité en y ajoutant de l'oxygène.

Les échantillons ont été déposés sur un absorbeur standard, avec des couches tampon In_2S_3 de 50 nm, déposées à 200 °C. Les épaisseurs de couche de i-ZnO sont de 20 et 120 nm pour les mesures $J(V)$ et de rendement quantique présentées dans la figure 4.14.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche de i-ZnO améliore légèrement les caractéristiques du dispositif. Les échantillons gagnent 10 mV de V_{oc} et presque 1 mA/cm^2 de J_{sc} . Ces modifications sont faibles.

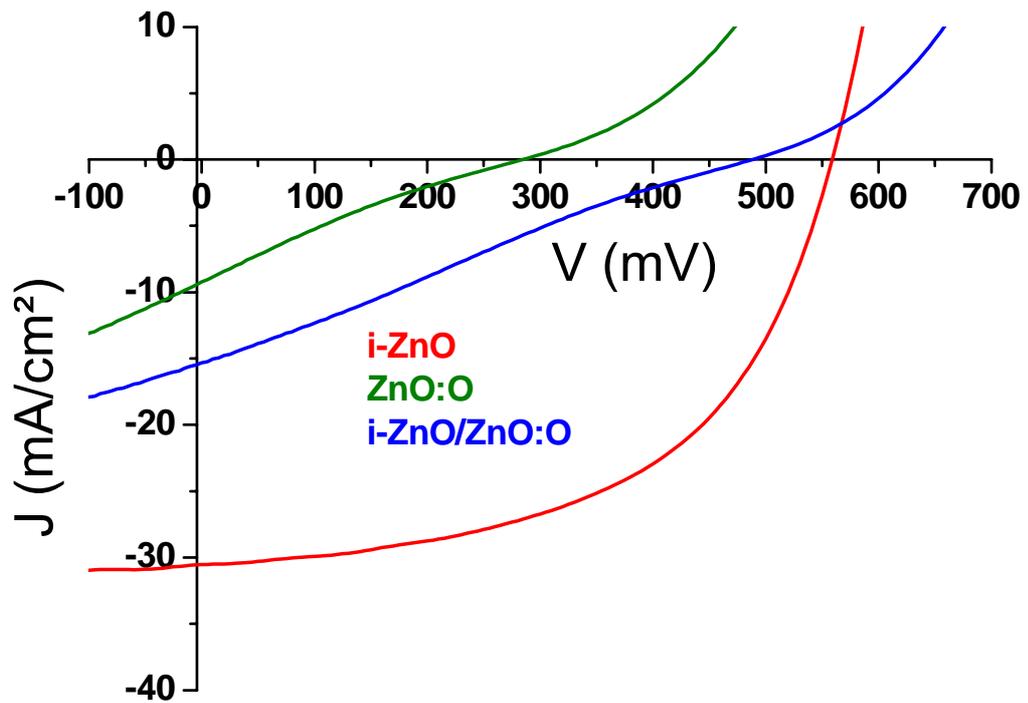


	CdS	i-ZnO fin	i-ZnO épais
V_{oc} (mV)	610	560	570
J_{sc} (mA/cm ²)	32	30	30
η (%)	15	9	9

Figure 4.14 : Caractéristiques courant-tension (à gauche) et rendements quantiques (à droite) mesurés sur des échantillons avec couche tampon In_2S_3 avec une couche de i-ZnO de 20 (bleu) et 120 (rouge) nm. La référence CdS est en noir. Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc} , J_{sc} et rendement.

D.2 : Influence de l'introduction d'oxygène pendant le dépôt du contact avant de i-ZnO

Le contact avant de i-ZnO est synthétisé par pulvérisation cathodique, et sa conductivité vient principalement de ses lacunes d'oxygène. En réduisant leur nombre la résistivité augmente. Le dépôt d'une couche de i-ZnO résistive se fait donc en utilisant un gaz Ar/O_2 à la place du gaz Ar habituel. Une couche nommée ZnO:O est ainsi obtenue, de résistivité $\rho(ZnO:O) > 10^4 \Omega.cm$ (mesurée sur verre par méthode quatre pointes). Celle-ci est supérieure à la résistivité du i-ZnO standard de $\rho(i-ZnO) = 2.10^2 \Omega.cm$. Une couche de résistivité intermédiaire est aussi synthétisée en déposant une bi-couche i-ZnO/ZnO:O. Les caractéristiques courant-tension de ces dispositifs sont montrés dans la figure 4.15.



	i-ZnO	ZnO :O	i-ZnO/ZnO :O
V_{oc} (mV)	550	290	500
J_{sc} (mA/cm ²)	30	10	15
η (%)	8	0,5	1

Figure 4.15 : Caractéristiques courant-tension mesurées sur des dispositifs avec couche tampon In_2S_3 et couche fenêtre de type i-ZnO (rouge), ZnO :O (vert) et i-ZnO/ZnO:O (bleu). Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc} , J_{sc} et rendement.

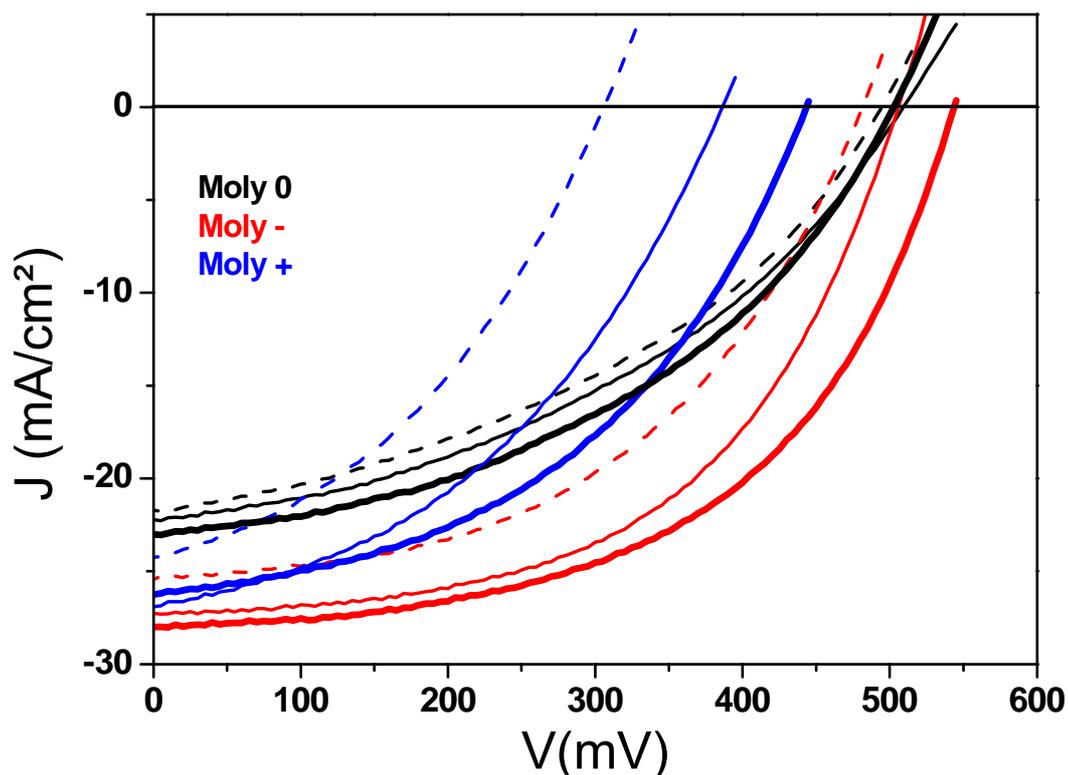
L'introduction d'oxygène dans le contact avant pénalise fortement les performances des cellules solaires étudiées. Même dans le cas où la première moitié de la couche est composée de i-ZnO standard, ce qui devrait théoriquement empêcher la formations d'oxydes en surface de la couche tampon, les performances sont certes légèrement meilleures que dans le cas d'une couche entièrement constituée de ZnO:O mais restent bien en deçà de ce qui est attendu pour une cellule solaire. L'introduction d'oxygène durant le dépôt, outre le fait qu'il augmente la résistivité du matériau déposé, semble créer d'autres problèmes qui ont une très forte influence sur les performances de la cellule.

D.3 : Vieillessement de l'absorbeur

Le laboratoire a une longue expérience dans le dépôt des couches tampon alternatives de type PVD-In₂S₃. À l'époque où le laboratoire ne produisait pas encore de couches de Cu(In,Ga)Se₂, les dépôts de ces couches étaient effectués sur des substrats Verre/Mo/CIGSe fournis par différents laboratoires (Würth solar, Uppsala). Ces substrats étaient stockés à l'air avant leur utilisation. Les performances obtenues étaient très différentes, et il est apparu que plus le temps avant dépôt était long, meilleures étaient les résultats.

Lorsque l'absorbeur est exposé à l'atmosphère, l'effet principal est la migration du sodium en surface comme il a été présenté dans la partie II.C. Dans le cadre de cette étude, il semble donc intéressant de vérifier si cette migration peut avoir un effet sur la disponibilité du sodium dans l'absorbeur au moment du dépôt de la couche tampon, et sur les performances des dispositifs obtenus.

Pour ce faire, plusieurs dépôts ont été effectués après avoir laissé l'absorbeur à l'air plus ou moins longtemps. Afin d'avoir un temps d'expérimentation raisonnable, la durée de ce traitement a été fixée à un mois. Des dépôts de couches tampon ont donc été effectués, d'abord juste après le dépôt de l'absorbeur, puis une semaine après, et enfin 1 mois après. L'influence du sodium est vérifiée en utilisant les deux substrats de molybdène extrêmes de l'expérience présentée au IV.C.3 (Moly - et Moly +), et l'expérience a aussi été menée sur un substrat exempt de sodium, par l'ajout d'une barrière de diffusion entre le verre et le molybdène, appelé Moly 0. Comme il a été présenté dans la partie II.A.2, la surface du Cu(In,Ga)Se₂ est traitée à l'ammoniaque avant le dépôt de la couche tampon pour que le dépôt s'effectue toujours sur une surface propre. Les mesures J(V) de ces échantillons sont présentées dans la figure 4.16.



	Moly 0			Moly -			Moly +		
	direct	1 sem	1 mois	direct	1 sem	1 mois	direct	1 sem	1 mois
Voc (mV)	500	500	500	460	500	530	300	380	440
Jsc (mA.cm⁻²)	22	22	22,5	25,5	27	27	24	26	26
η (%)	5,5	5,5	5,5	6	7	7,5	3	4,5	5

Figure 4.16 : Caractéristiques courant-tension d'échantillons avec couches tampon In_2S_3 déposés sur 3 substrats différents : Moly - (rouge), Moly + (bleu) et Moly 0 qui possède une barrière de diffusion au sodium (noir). Les échantillons ont subi un vieillissement à l'air avant le dépôt de la couche tampon. Les échantillons dont la couche tampon a été déposée directement après le dépôt de l'absorbeur sont en tirets, ceux ayant subi une semaine de vieillissement sont en traits fins et ceux ayant subi un mois de vieillissement sont en traits épais. Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc} , J_{sc} et rendement.

Quand l'absorbeur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ n'a subi aucun vieillissement, le Moly - donne de meilleurs résultats que le Moly +. Pour le Moly 0 le V_{oc} est meilleur mais le J_{sc} plus faible. Ceci n'est pas étonnant, car l'absence de sodium dans le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ conduit à une baisse du dopage de l'absorbeur, donc à une baisse des performances.

Le Moly 0 ne présente pas de variation de performances après un temps d'exposition à l'atmosphère d'une semaine. Les deux autres substrats voient par contre leurs performances augmenter et l'effet est même plus fort pour le Moly +, contenant théoriquement plus de sodium. Enfin après un mois d'exposition à l'air de l'absorbeur, le même effet est observé. Les substrats perméables au sodium gagnent encore un peu en performances, surtout au niveau du V_{oc} , tandis que le Moly 0 reste inchangé.

S'il est considéré que le vieillissement influe principalement sur le sodium, il semble donc bien que de « vider » l'absorbeur de son sodium permette une disponibilité moindre de celui-ci lors du dépôt de la couche tampon et donc l'obtention de meilleures performances.

D.4 : Vieillissement accéléré

D.4.a : Traitement à l'eau et sodium

Pour pouvoir faire des échantillons performants avec couche tampon In_2S_3 , il apparaît donc important de débarrasser l'absorbeur d'une grande partie de son sodium. Déposer sans sodium n'apparaît pas souhaitable dans la mesure où il a été prouvé que la présence de sodium améliore les qualités photovoltaïques du $Cu(In,Ga)Se_2$. Suivant les résultats obtenus au paragraphe précédent, il suffirait donc de le laisser exposé à l'air, puis seulement de déposer la couche tampon lorsque l'absorbeur est vidé de son sodium. Mais lors de cette expérience l'absorbeur avait été laissé pendant 1 mois, sans avoir l'assurance que cette période était suffisante pour achever entièrement le processus. De plus 1 mois représente un temps d'expérimentation très long.

Pour envisager un traitement plus rapide, il semble donc important de comprendre l'évolution du sodium avec le temps d'exposition à l'atmosphère. D'après les résultats obtenus en sonde atomique sur le $Cu(In,Ga)Se_2$ [Couzinié-Devy 3] il existe deux possibilités au sodium pour s'insérer dans le $Cu(In,Ga)Se_2$: au sein du grain, dans la structure chalcopyrite, mais aussi et surtout aux joints de grains. Il s'agit de zones ayant une forte concentration de défauts cristallins, il ne semble donc pas surprenant que cette « impureté » ait plus tendance à y trouver sa place, plutôt que dans le schéma ordonné du grain. Enfin il existe, en surface du $Cu(In,Ga)Se_2$ post dépôt de nombreux oxydes qui la polluent, notamment des composés sodés, ce qui a été confirmé par plusieurs équipes à l'aide de l'XPS [Barreau 4].

D'après les travaux de Barreau *et al.* [Barreau 4], lorsqu'un traitement de surface avant le dépôt de la couche tampon, tel qu'un bain d'ammoniac dans notre étude, est réalisé, les contributions liées au pic Na 1s disparaissent du spectre XPS. Le même effet est obtenu dans le cas d'un rinçage à l'eau, comme cela a été montré au III.A.2. Si cet échantillon rincé est recuit sous vide, une réapparition de la contribution du sodium est observée, dont l'intensité augmente avec la température du recuit. Dans la mesure où ces recuits ont été effectués dans un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar, il semble peu probable qu'il s'agisse là d'une contamination due à l'atmosphère, mais plutôt d'un déplacement du sodium depuis l'intérieur du Cu(In,Ga)Se_2 jusqu'à la surface. Cette expérience met donc en évidence que même après le dépôt du Cu(In,Ga)Se_2 , le sodium qu'il contient et qui participe à l'obtention de bonnes performances, ne reste pas en place et a tendance à diffuser vers la surface [Barreau 4]. Du fait de la nature défectueuse des joints de grains, permettant une plus grande liberté de mouvement que l'intérieur d'un grain cristallisé, et de la concentration bien plus importante du sodium à ces endroits, il semble raisonnable de faire l'hypothèse que cette diffusion s'opère depuis ceux-ci vers la surface. Cette composante mobile du sodium contenu dans le Cu(In,Ga)Se_2 est très probablement ce qui pose problème lors des dépôts des couches tampon In_2S_3 .

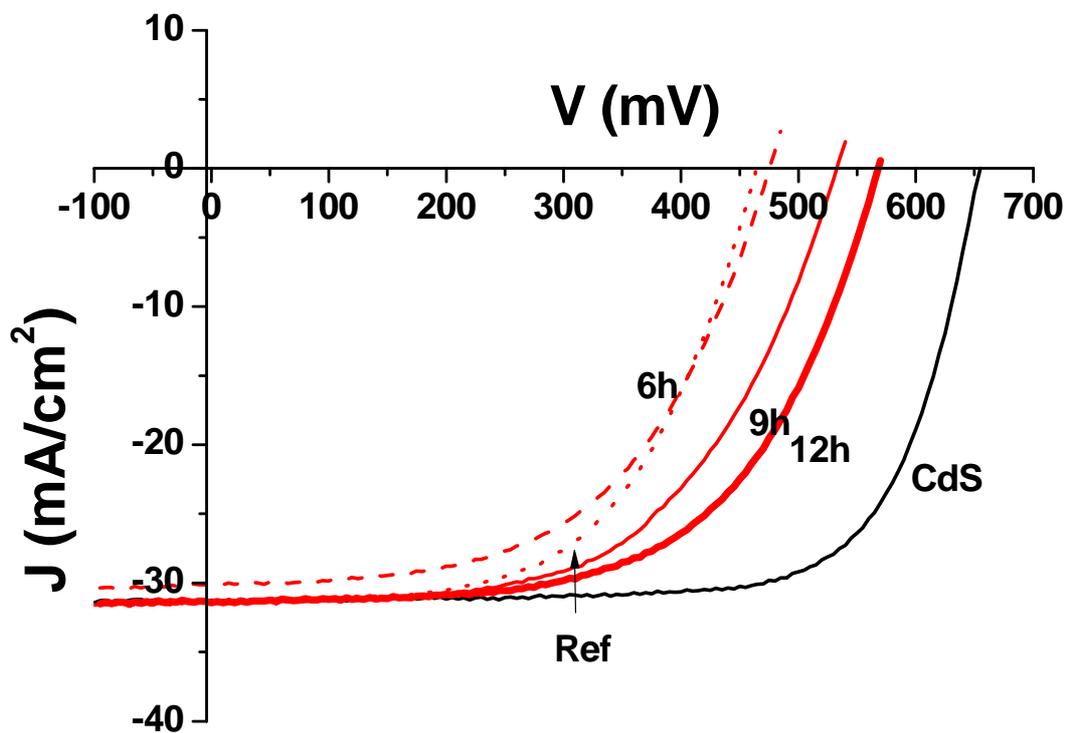
Il a été montré au I.B. qu'il existe un cycle de « collision, réaction, désorption » entre le sodium et l'eau en surface du Cu(In,Ga)Se_2 . Celle-ci ne s'adsorbe pas sur la surface, mais retire une partie du sodium qui s'y trouve, et ce même pour des températures de l'ordre de 280 K. Suivant ces hypothèses, il semble donc possible de vider la partie mobile du sodium, qui pose problème, en rinçant la surface pour en retirer toute présence de sodium, puis en permettant qu'il diffuse depuis les joints de grains.

D.4.b : Influence du vieillissement accéléré

Afin d'obtenir cet effet, qui permettrait d'obtenir un absorbeur de qualité sans détériorer les performances de la couche tampon In_2S_3 qui sera déposée par la suite, l'échantillon est plongé dans un bain d'eau à 60 °C (température habituelle du bain de CdS, qui n'est pas sensée détériorer les performances des cellules) pendant 6 h, 9h et 12 h. Ce traitement devrait permettre à la surface de se vider de son sodium, tout en la laissant en contact avec de l'eau, qui est dans notre hypothèse la source d'oxygène avec laquelle est lié le sodium en surface. Afin d'éviter que l'accumulation d'autres oxydes de surface ne vienne entraver le processus, un traitement à l'ammoniac sera appliqué toutes les deux heures. Une fois ce traitement effectué, le dépôt de la couche tampon alternative se poursuit de manière standard, à 200 °C pour une épaisseur de 50 nm, jusqu'à la

formation de cellules complètes dont les caractéristiques courant-tension sont présentées dans la figure 4.17.

Après 6h de traitement, l'échantillon a pratiquement les mêmes performances que lorsque le dépôt de la couche tampon est effectué directement. Ce n'est qu'au bout de 9h de traitement qu'une amélioration, principalement visible sur le V_{oc} , est observée. Après 12h de traitement, les performances continuent de s'améliorer. Comme il avait été supposé retirer le sodium de l'absorbeur permet d'obtenir de meilleurs résultats en ce qui concerne la couche tampon In_2S_3 .



	CdS	Ref	6h	9h	12h
V_{oc} (mV)	650	460	460	53	580
J_{sc} (mA/cm ²)	31	30	31	31	31
η (%)	15	7	7	9	10,5

Figure 4.17 : Caractéristiques $J(V)$ d'échantillons avec couche tampon In_2S_3 ayant subi un vieillissement accéléré à l'aide d'un bain d'eau à 60 °C (rouge). La référence In_2S_3 , non traitée, est en pointillés. Les échantillons ont subi un traitement de 6 heures (tiret), 9 heures (trait fin) ou 12 heures (trait épais). La référence CBD-CdS, non traitée, est en noir. Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc} , J_{sc} et rendement.

D.4.c : Mesures de $J(V)$ en température

Les mesures de $J(V)$ en température permettent de sonder les mécanismes de transport électronique. Afin de comprendre l'origine des changements de performances observés pour les échantillons avec couche tampon In_2S_3 lorsque l'absorbeur est vieilli par traitement à l'eau, des mesures de $J(V,T)$ ont été menées. Les échantillons testés sont tirés de l'expérience présentée au IV.D.4.b. Il s'agit de l'échantillon de référence avec couche tampon alternative, et de celui ayant subi un traitement de 12h. La mesure a été effectuée sur un intervalle de température allant de 100 à 320 °K, par pas de 10 K. La courbe représentant le V_{oc} de chaque mesure en fonction de la température à laquelle la mesure est faite est présentée dans la figure 4.18.

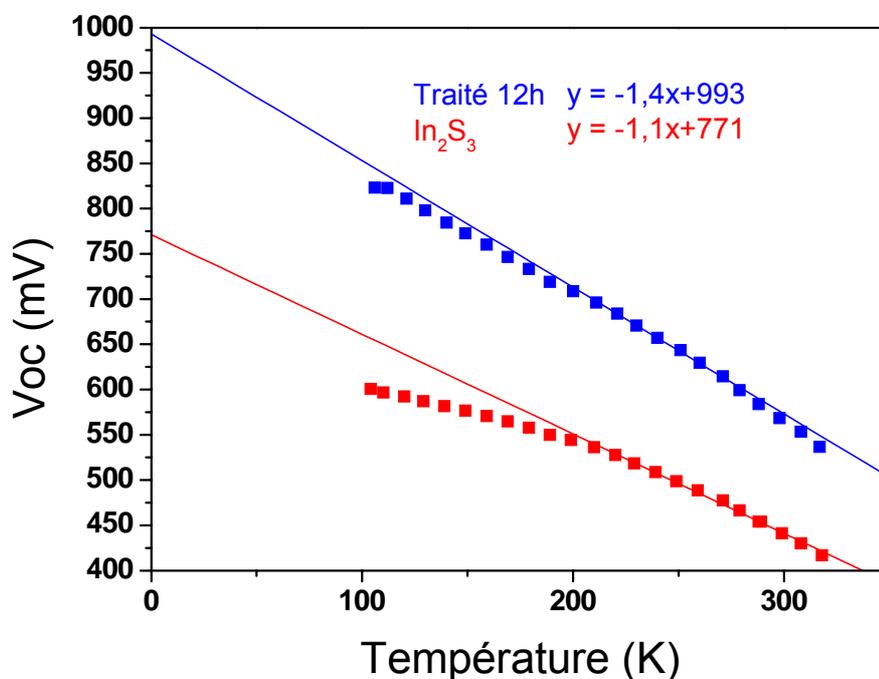


Figure 4.18 : V_{oc} en fonction de T mesurés pour un échantillon de référence (en rouge) et un échantillon traité pendant 12 heures (en bleu). Les droites figurées sont issues des ajustements de la partie linéaire de la courbe et donnant l'équation linéaire fournie.

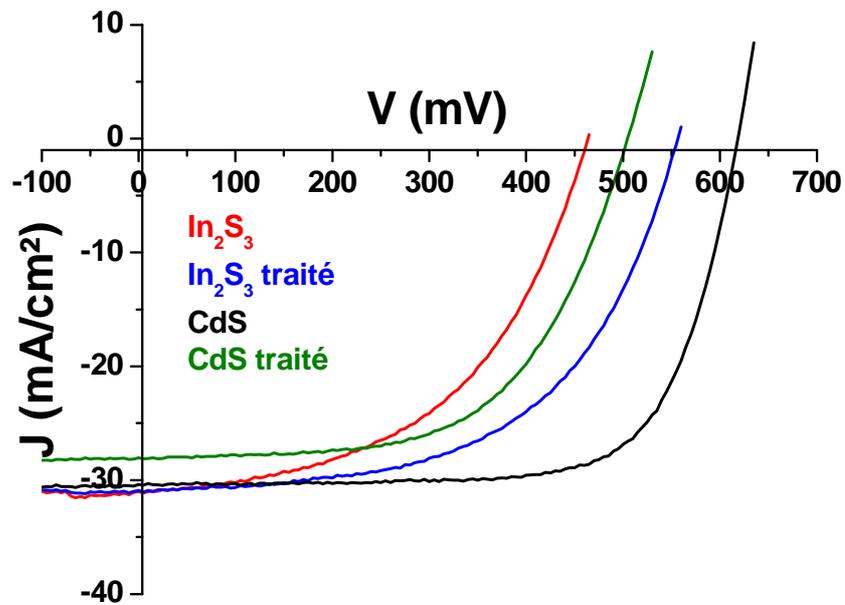
Comme il a été défini dans la partie II.D.2, tracer le $V_{oc} = f(T)$ permet de remonter à l'énergie d'activation du système, et donc aux recombinaisons. L'extrapolation des droites à $T = 0$ K permet d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation E_a , qui détermine en première approximation le processus de recombinaison limitant le V_{oc} du dispositif. Dans le cas présenté ici, les deux valeurs sont inférieures à la valeur de la bande interdite de l'absorbeur. L'extrapolation a une valeur de

$E_a^{\circ} = 0,77$ eV dans le cas de l'échantillon de référence, et de $E_a = 0,99$ eV dans celui de l'échantillon traité pendant 12h. Même si des recombinaisons d'interface sont présentes dans les deux cas, le traitement les a fortement réduites. Il semble tout de même que l'amélioration des performances pourrait être plus importante avec un traitement plus long, comme cela a été fait dans la suite de cette étude.

D.4.d : Vieillessement et CdS

Il est intéressant de se demander si le même effet peut être observé dans le cas de la couche tampon standard CBD-CdS. Afin de s'assurer d'un traitement optimal de l'absorbeur, le même protocole a été utilisé qu'au III.D.4.b, en poussant le temps jusqu'à 24 heures, par intervalles de trois fois 8 heures, avec traitement à l'ammoniaque toutes les deux heures. L'expérience a été menée à la fois sur une couche tampon de type CBD-CdS et sur une couche In_2S_3 de 50 nm, déposée à 200 °C. Les résultats sont montrés dans la figure 4.19.

Comme prévu, l'échantillon avec In_2S_3 une fois traité présente une amélioration de son V_{oc} qui passe de 460 à 550 mV. Il est par contre intéressant de noter que dans le cas du CdS, ce même traitement détériore les performances, amenant même son V_{oc} en dessous de celui de l' In_2S_3 traité. Il passe de 620 mV à 500 mV. Il est possible que la diffusion du sodium des joints de grains de l'absorbeur diminue son type p, et par conséquent ait une influence sur le V_{oc} , mais il reste étonnant de ne pas observer le même résultat dans le cas de la couche tampon alternative.



	CdS	CdS traité	In ₂ S ₃	In ₂ S ₃ traité
V _{oc} (mV)	620	500	460	550
J _{sc} (mA/cm ²)	30	28	31	31
η (%)	15	9	9	11

Figure 4.19 : Caractéristiques courant-tension d'échantillons traités (vert) non traités (noir) avec couche tampon CdS, et d'échantillons traités (bleu) et non traités (rouge) avec couche tampon In₂S₃. Le tableau répertorie les moyennes des caractéristiques des huit cellules d'un échantillon : V_{oc}, J_{sc} et rendement.

Les mesures de rendements quantiques effectuées sur ces échantillons sont présentées dans la figure 4.20. Le traitement ne change pas le J_{sc} pour les échantillons avec couche tampon In₂S₃. Il apparaît par contre une perte de collecte avec le traitement lorsque la couche tampon est CBD-CdS.

Cette expérience met en évidence à quel point ces deux couches tampon sont différentes. Il peut alors se poser la question de la pertinence de comparer les résultats In₂S₃ à ceux du CdS, mais surtout de l'intérêt d'essayer d'appliquer les méthodes et les modèles relatifs à la couche tampon standard aux couches tampon alternatives telle que l'In₂S₃.

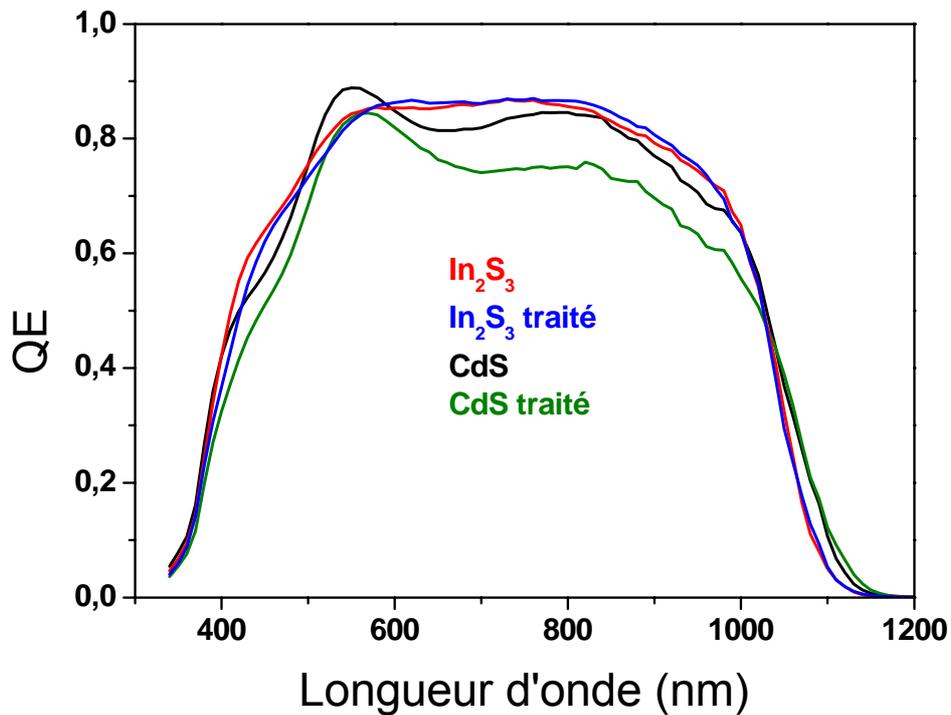


Figure 4.20 : Mesures de rendements quantiques d'échantillons traités (vert) non traités (noir) avec couche tampon CdS, et d'échantillons traités (bleu) et non traités (rouge) avec couche tampon In₂S₃.

E. Conclusions

Dans ce chapitre, un modèle issu de la littérature a été utilisé pour essayer d'expliquer les résultats des échantillons dont l'épaisseur de la couche tampon In₂S₃ varie. Ce modèle est basé sur une grande influence de l'interface In₂S₃/i-ZnO sur les performances photovoltaïques des cellules. Il implique l'existence de défauts, électriquement actifs, à cette interface.

Par des analyses de surface il a été détecté la présence de sodium en surface de la couche tampon post dépôt, comme il a déjà été reporté par d'autres équipes, éliminables au moins en partie par un rinçage à l'eau. Des mesures électriques ont montré que la présence de ces défauts d'interface avait une influence principalement sur le V_{oc} des cellules solaires, mais aussi de manière moins importante sur son J_{sc}.

Un moyen connu de contrôler l'apport en sodium dans l'absorbeur, donc dans la couche tampon, consiste à faire varier les propriétés du contact arrière de molybdène, ce qui a été testé et a montré une grande influence sur les performances des dispositifs dans le cas des couches tampon In₂S₃. Il

semble qu'un molybdène dense permette d'éviter une trop grande disponibilité du sodium venant créer des défauts d'interface nocifs pour le dispositif.

Enfin quelques essais ont été menés pour contourner les problèmes induits par la présence de sodium. Celui-ci est nécessaire pour obtenir un absorbeur de qualité, mais délétère quand il diffuse lors du dépôt de la couche tampon. Deux approches ont été étudiées, la modification des propriétés du contact avant et le traitement de l'absorbeur. La première n'a pas montré une grande efficacité, tandis que la seconde a permis d'observer une augmentation des V_{oc} des dispositifs dans le cas des couches tampon In_2S_3 . Des mesures de $J(V,T)$ ont permis de relier cette amélioration du V_{oc} à une diminution des recombinaisons. Le traitement appliqué sur l'absorbeur consiste en un bain d'eau à 60 °C pendant 24h (en trois fois 8 heures), avec rinçage de la surface à l'ammoniaque toutes les deux heures. Ce traitement a pour objectif de faire diffuser le sodium présent aux joints de grain de l'absorbeur $Cu(In,Ga)Se_2$ vers sa surface où il sera rincé, puis de répéter l'opération jusqu'à diminuer de manière concluante la diffusion de ce sodium. Le même traitement appliqué dans le cas de cellules avec couche tampon CBD-CdS a montré une détérioration importante de ses performances.

Dans le chapitre suivant, un modèle électrique de fonctionnement des cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ avec couche tampon In_2S_3 co-évaporé est proposé, les modèles issus de la littérature utilisés pour expliquer les résultats présentés dans ce manuscrit n'ayant pas été pleinement satisfaisant.

Chapitre V :

Bilan des expériences et

proposition d'un nouveau modèle

Les modèles, issus de la littérature, utilisés jusqu'ici ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit. Un autre modèle, se basant sur une structure p-i-n est donc proposé dans ce chapitre.

La première partie consiste en un bilan des expériences menées au cours de ce travail. La deuxième partie présente le fonctionnement du modèle. Il est ensuite appliqué qualitativement pour expliquer l'ensemble des résultats qui ont été observés durant les expériences menées. La troisième partie présente des simulations du comportement opto-électronique de cellules comportant une structure p-i-n, afin de montrer la viabilité théorique du modèle.

A : Bilan des expériences menées

De nombreuses études ont été menées et leurs conclusions vont être résumées ici. Les comparaisons des différents résultats obtenus vont être classées selon la structure sur laquelle a porté la modification principale : la couche tampon In_2S_3 , le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ou l'interface couche tampon/i-ZnO, et sont présentées dans les figures 5.1, 5.2 et 5.3

	In_2S_3 fin	In_2S_3 épais	$T^\circ\text{C}$ élevée + $T^\circ\text{C}$
Effet sur les propriétés de structure et de composition	Plus de Cu dans In_2S_3	Plus de cu dans In_2S_3	Augmentation de la diffusion du Cu => Plus d'OVC et $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Cu}$
V_{oc} (mV)	Ref - 150	Ref + 70	Ref + 50
J_{sc} (mA/cm ²)	Ref + 5	Ref - 10	Idem Ref
Commentaire		Pertes QE sur tout le spectre => origine électronique	

Figure 5.1 : Comparaison des expériences portant sur la modification de la couche tampon In_2S_3 . Chaque empilement présenté est sous la forme CIGSe/Couche tampon/Fenêtre optique. Le CdS est en jaune et l' In_2S_3 en orange. Les comparaisons des performances électriques sont faites par rapport à une référence (Ref) pour chaque couche tampon.

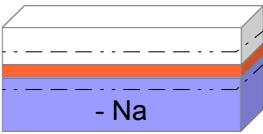
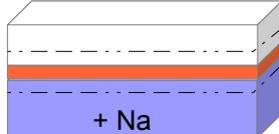
	CIGSe vieilli avec CdS	CIGSe vieilli avec In_2S_3	Mo poreux
Composition			
Effet sur les propriétés de structure et de composition	Plus de Na dans CIGSe	Plus de Na dans CIGSe Plus Na à l'interface couche tampon/i-ZnO	Orientation préférentielle => (112) Augmentation du gradient de Ga Plus de Na dans CIGSe
V_{oc} (mV)	Ref - 120	Ref + 100	Ref - 150
J_{sc} (mA/cm ²)	Ref - 3	Idem Ref	Ref - 7
Commentaire		$J(V,T) \Rightarrow$ diminution des recombinaisons d'interface	Pertes QE principalement aux grandes longueurs d'onde

Figure 5.2 : Comparaison des expériences portant sur la modification du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Chaque empilement présenté est sous la forme CIGSe/Couche tampon/Fenêtre optique. Le CdS est en jaune et l' In_2S_3 en orange. Les comparaisons des performances électriques sont faites par rapport à une référence (Ref) pour chaque couche tampon.

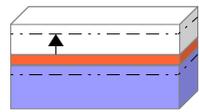
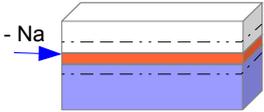
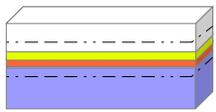
	i-ZnO épais	Sans i-ZnO	Surface de l' In_2S_3 rincée	$\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$
				
Effet sur les propriétés de structure et de composition	Idem Ref	Idem Ref	Augmentation de la contribution Na 1s en surface de la couche tampon	Idem Ref
V_{oc} (mV)	Ref + 10	Ref - 150	Ref + 70	Idem Ref
J_{sc} (mA/cm ²)	Ref + 1	Ref - 5	Ref - 1	Idem Ref
Commentaire	Amélioration très faible		Pertes QE aux grandes longueurs d'onde	

Figure 5.3: Comparaison des expériences portant sur la modification de l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}$. Chaque empilement présenté est sous la forme CIGSe/Couche tampon/Fenêtre optique. Le CdS est en jaune et l' In_2S_3 en orange. Les comparaisons des performances électriques sont faites par rapport à une référence (Ref) pour chaque couche tampon.

Le modèle proposé par P. Pistor [Pistor], qui se base sur l'épaisseur de l'OVC pour expliquer les différences de V_{oc} présentées en II.D.1, n'est cohérent qu'avec le cas de l'augmentation de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon In_2S_3 . Il ne permet pas d'expliquer les autres résultats, notamment l'effet de l'accroissement de l'épaisseur de la couche tampon.

Le modèle présenté par Q. Nguyen *et al.* [Nguyen], donnant à l'interface $In_2S_3/i-ZnO$ un rôle prépondérant dans les performances des dispositifs avec couche tampon CBD- In_2S_3 , semble lui plus à même d'expliquer certains de nos résultats. Il se trouve effectivement une source de défauts à l'interface $In_2S_3/i-ZnO$, sous la forme d'un composé sodé. Lorsque la densité surfacique de ce composé sodé est minimisée, les dispositifs montrent un meilleur V_{oc} . Il semble cependant difficile d'appliquer ce modèle directement aux échantillons présentés dans ce document, dans la mesure où les dispositifs issus des expériences de Q. Nguyen *et al.* présentent un meilleur V_{oc} sans $i-ZnO$, ce qui n'est pas le cas ici. De plus aucune amélioration n'a été constatée pour des bi-couches tampon In_2S_3/CdS dans ce travail.

Ces deux modèles ne sont donc pas suffisants. C'est pourquoi dans la partie suivante de ce chapitre est proposé un autre modèle plus à même d'expliquer nos résultats.

B : Modèle p-i-n

Un modèle basé sur une jonction de type p-i-n semble plus adapté pour expliquer les résultats obtenus dans ce travail. Dans ces structures, les parties p et n sont séparées par un semi-conducteur intrinsèque ; ce matériau supporte toute la chute de potentiel existante entre les semi-conducteurs p et n. Dans ce document, le terme intrinsèque désigne des matériaux compensés, c'est-à-dire des matériaux où il existe autant de défauts donneurs qu'accepteurs.

La partie intrinsèque serait ici assurée par l'ensemble OVC/ $In_2S_3:Cu$, qui sera nommée PI dans ce document. La densité de porteurs est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} dans le $Cu(In,Ga)Se_2$ [Rau 2], de $10^{20} \text{ }^\circ\text{C m}^{-3}$ dans le $ZnO:Al$ et de 10^{18} cm^{-3} dans le $i-ZnO$ [Huang]. Pour l' In_2S_3 , lorsqu'il contient du cuivre, son caractère n diminue, et sa densité de porteurs devient de l'ordre de $10^{12}-10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (mesurée par effet Hall). Cette densité de porteurs étant 1000 fois plus faible que celles des deux semi-conducteurs adjacents, il peut être considéré comme intrinsèque par rapport à eux.

Dans l'hypothèse développée ici, ce sont la position du niveau de Fermi à l'interface CIGSe/PI (E_{f1}), celle du niveau de Fermi à l'interface PI/i-ZnO (E_{f2}) et la distance entre le Cu(In,Ga)Se₂ et le i-ZnO (i.e. épaisseur de la zone PI) qui déterminent la chute de potentiel plus ou moins abrupte qui ne sera subie que par la zone PI.

B.1 : Distance entre le Cu(In,Ga)Se₂ et le i-ZnO

Ce paramètre est principalement influencé par l'épaisseur de la PI. Lorsque celle-ci augmente, la chute de potentiel entre le Cu(In,Ga)Se₂ et le i-ZnO devient de moins en moins abrupte, jusqu'à ce que l'épaisseur de la PI soit suffisante pour éviter les recombinaisons. Les diagrammes de bande qualitatifs pour une PI fine et une épaisse sont représentés dans la figure 5.4.

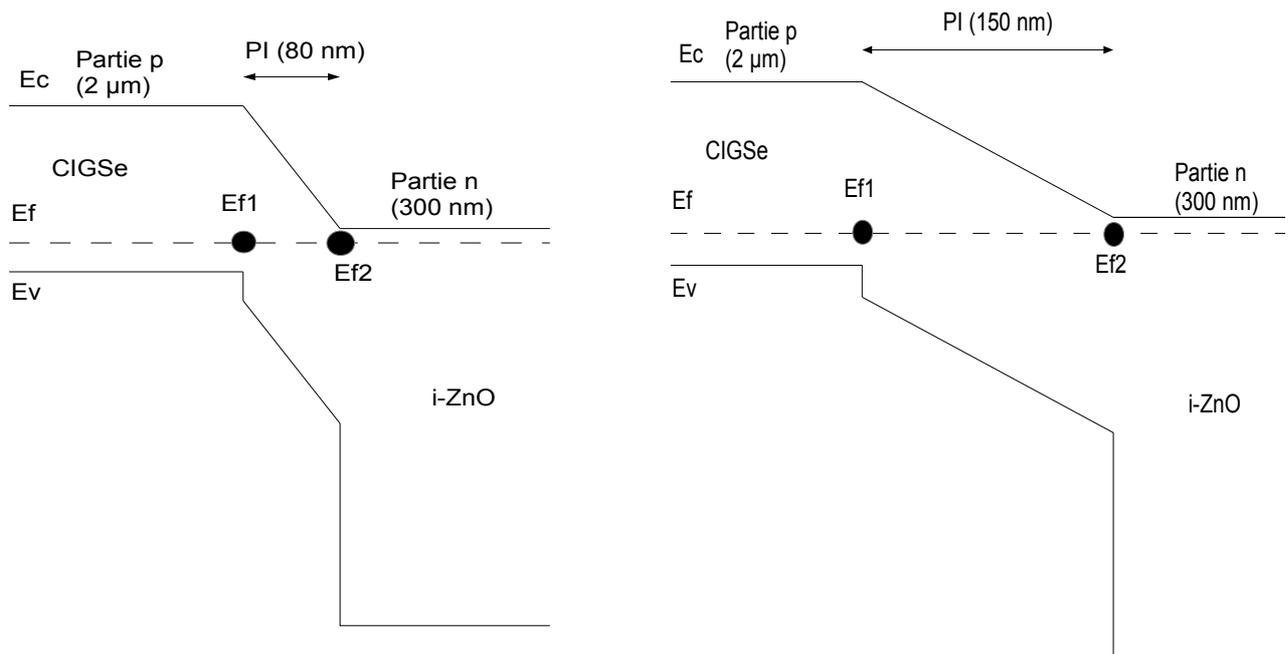


Figure 5.4 : Diagrammes de bande qualitatifs pour une structure p-i-n dans le cas d'un dispositif avec PI fine (à gauche) et épaisse (à droite). E_{f1} représente la position du niveau de Fermi à l'interface CIGSe/PI et E_{f2} celle du niveau de Fermi à l'interface PI/i-ZnO.

Lorsque la chute de potentiel est la moins abrupte, le V_{oc} est augmenté puisque les recombinaisons sont minimisées. Cette situation est représentative des résultats présentés dans la figure 3.1. Lorsque l'épaisseur de l' In_2S_3 augmente, l'épaisseur de la PI fait de même. Lorsque la température de dépôt de cette couche tampon augmente, l'OVC devient plus important et donc l'épaisseur de cette PI augmente, amenant à moins de recombinaisons et un meilleur V_{oc} .

B.2 : Position du niveau de Fermi à l'interface PI/i-ZnO

Ce paramètre est influencé par tous les traitements qui modifient l'interface PI/i-ZnO. Un diagramme qualitatif d'un dispositif dont l'interface PI/i-ZnO a été modifiée est présenté dans la figure 5.5.

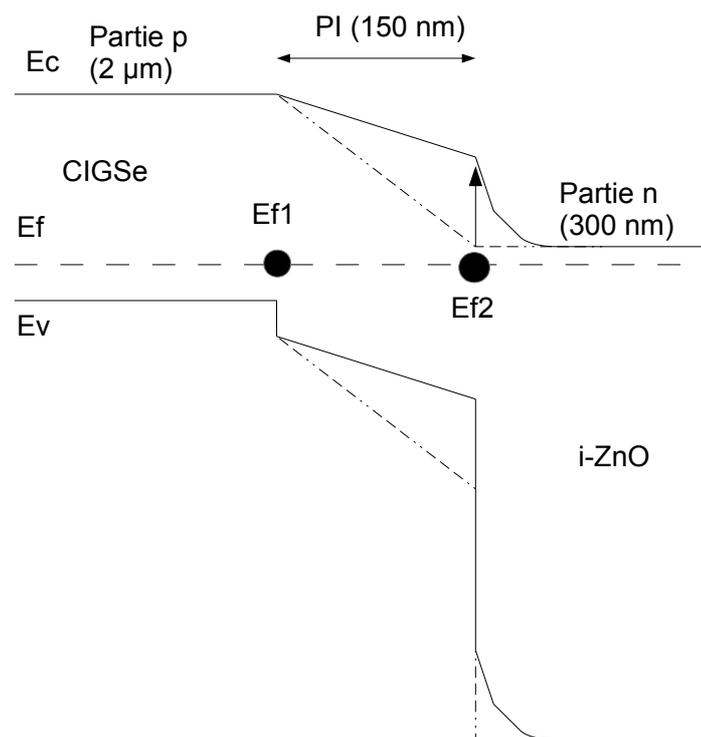


Figure 5.5 : Diagramme de bande qualitatif pour une structure p-i-n dans le cas d'un dispositif dont l'interface PI/i-ZnO a été modifiée.

Cette situation permet d'expliquer l'effet du rinçage de la surface de la couche tampon. En modifiant la distribution de défauts à l'interface PI/i-ZnO la position du niveau de Fermi est elle aussi modifiée et impose une chute de potentiel moins abrupte qui minimise les recombinaisons.

Cette situation est représentative des résultats présentés dans la figure 5.3. Lorsque le i-ZnO n'est pas présent le contact se fait avec le ZnO:Al. Sa densité de porteurs est telle qu'il ne peut pas être courbé, et donc amène à une chute de potentiel très abrupte, expliquant les pertes observées. Augmenter l'épaisseur de la couche de i-ZnO ne fait que déplacer l'interface i-ZnO/ZnO:Al mais ne change pas l'interface PI/i-ZnO, ce qui a donc peu d'effets.

B.3 : Position du niveau de Fermi à l'interface CIGSe/PI

La position du niveau de Fermi à l'interface CIGSe/PI va être influencée par tout traitement qui perturbera les propriétés de la surface du Cu(In,Ga)Se₂. Un diagramme qualitatif d'un dispositif dont l'interface CIGSe/PI a été modifiée est présenté dans la figure 5.6.

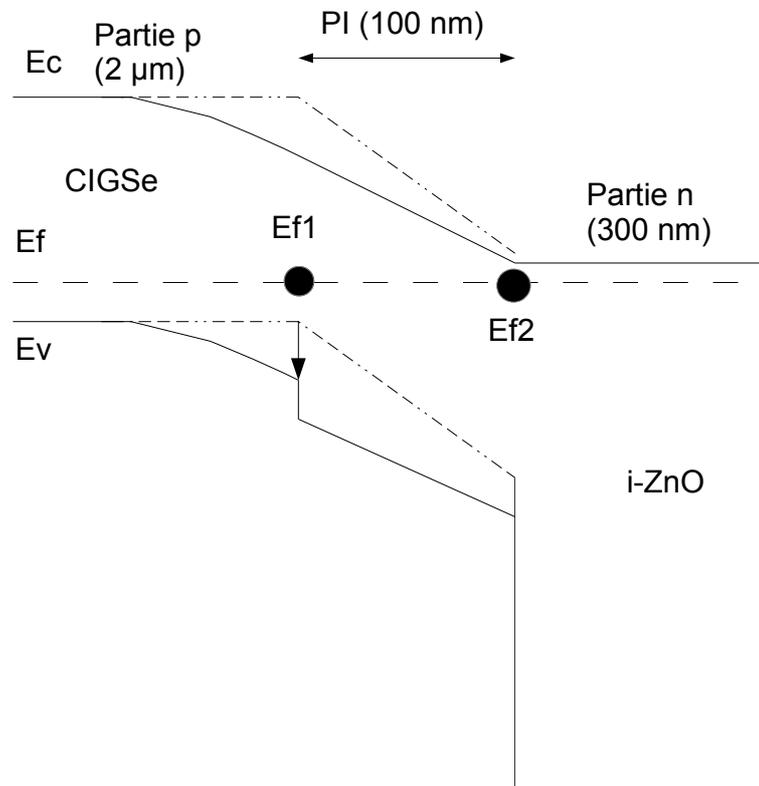


Figure 5.6 : Diagramme de bande qualitatif pour une structure p-i-n dans le cas d'un dispositif dont l'interface CIGSe/PI a été modifiée.

Ce cas s'applique par exemple au vieillissement du Cu(In,Ga)Se₂. Modifier la présence du sodium dans l'absorbeur change ses propriétés électroniques, comme le montrent les résultats de vieillissement avec des dispositifs possédant une couche tampon CdS. La position du niveau de

Fermi à l'interface CIGSe/PI est différente et dans ce cas là semble bénéfique et amène à une modification de la chute de potentiel.

B.4 : Combinaison de plusieurs effets

Il reste un cas de la figure 5.2 qui n'a pas été traité par ce modèle. Lorsque les propriétés du contact arrière de molybdène sont modifiées, plus de sodium est présent dans le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Une diminution importante des performances peut être observée. Celle-ci est la combinaison des effets des positions des deux niveaux de Fermi (aux interfaces CIGSe/PI et PI/i-ZnO). La présence de sodium aux deux interfaces change la position des deux niveaux de Fermi, amenant à une chute de potentiel très abrupte et à la baisse de performances qui a été observée.

Plus que la position de chacun des niveaux de Fermi, c'est la position relative de ces deux niveaux (niveau de Fermi à l'interface CIGSe/PI et niveau de Fermi à l'interface PI/i-ZnO) qui est cruciale pour les dispositifs avec une couche tampon In_2S_3 co-évaporée à partir de sources élémentaires. L'importance de ce différentiel permet aussi d'expliquer les faibles Facteurs de Formes de tous les échantillons présentés (le FF plafonne au maximum à 65%). Ces positions relatives sont dépendantes de la tension appliquée à la cellule. Lorsque cette tension change, la chute de potentiel devient plus ou moins abrupte, ce qui a une influence sur le champ au sein de la jonction, et donc sur la collecte des porteurs (*Voltage Dependent Collection*) [Hegedus 2]. Dans ce cas, de mauvais FF sont obtenus.

C : Simulation du comportement opto-électronique de cellules avec une structure p-i-n

Des simulations du comportement opto-électroniques de cellules avec une structure Mo/CIGSe/PI/i-ZnO/ZnO:Al ont été faites à l'aide du logiciel SCAPS [Burgelman]. Ce logiciel permet entre autres de simuler le $J(V)$, le $QE(\lambda)$ et le diagramme de bande d'une cellule solaire de paramètres définis. Les paramètres de chaque matériau utilisé dans les simulations qui vont être présentées dans cette partie sont fournis en annexe. Un résumé des paramètres les plus importants est donné dans le tableau 5.1. Le paramètre qui est étudié dans un premier temps est l'épaisseur de la PI. Toutes les simulations sont réalisées pour une température de 300 K, avec une illumination reproduisant le spectre AM 1.5.

	Mo	CIGSe	PI	i-ZnO	ZnO:Al
Epaisseur (nm)		2000	variable	50	
Affinité électronique (eV)	5,4	4,5	4,5	4,45	4,45
Bande interdite (eV)		1,1	2	3,3	
Dopage (cm⁻³)		2.10 ¹⁶	1.10 ¹⁰	1.10 ¹⁸	

Tableau 5.1 : Paramètres importants pour les simulations SCAPS des matériaux des cellules avec une structure Mo/CIGSe/PI/i-ZnO/ZnO:Al.

Ces structures présentent des défauts aux interfaces (CIGSe/PI et PI/CIGSe) qu'il convient de simuler. Le tableau 5.2 répertorie les paramètres utilisés pour ces défauts.

	CIGSe/PI	PI/i-ZnO
Type	neutre	neutre
Position par rapport à la bande de valence (eV)	+ 0,6	+ 1,5
Densité (cm⁻²)	1.10 ¹²	1.10 ¹⁵

Tableau 5.2 : Paramètres importants pour les simulations SCAPS des défauts électroniques d'interfaces.

Le type des défauts réels n'étant pas connu, ils ont été simulés ici par des défauts de type neutre. Leurs positions sont extraites des diagrammes de bandes qualitatifs des figures 5.6 et 5.5. Dans ces

diagrammes, lorsque les défauts ne sont supposément pas présents et/ou actifs, leur position en énergie apparaît comme au milieu de la bande interdite. La densité de défaut à l'interface CIGSe/PI a été définie pour être faible. Une surface a une densité d'atomes, de manière générale, de l'ordre de $10^{14} - 10^{15}$ at.cm⁻². La densité fixée pour les défauts à l'interface CIGSe/PI est l'ordre du pourcent de cette valeur. La densité des défauts à l'interface PI/i-ZnO est plus élevée du fait du dopage plus important de la couche de i-ZnO. Pour qu'ils aient un effet notable, ils doivent avoir une plus grande densité.

C.1 : Simulation de la variation de l'épaisseur de la PI

Les $J(V)$ et $QE(\lambda)$ simulés de cellules, utilisant les paramètres de modélisation présentés dans les tableaux 5.1 et 5.2, et dont l'épaisseur de la PI varie sont présentés dans la figure 5.7. Les épaisseurs utilisées sont 50, 200 et 500 nm.

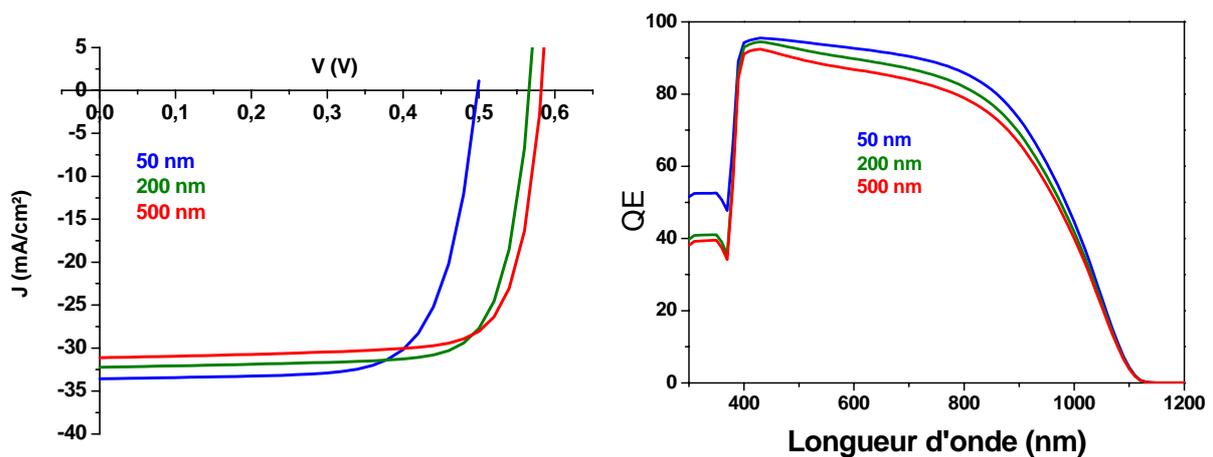


Figure 5.7 : Simulations de $J(V)$ et $QE(\lambda)$ réalisées pour un modèle de cellule solaire de structure $Mo/CIGSe/PI/i-ZnO/ZnO:Al$, dont les épaisseurs de la PI sont de 50 (bleu), 200 (vert) et 500 nm (rouge).

Cette simulation montre que, comme attendu, lorsque l'épaisseur de la PI augmente (par augmentation de l'épaisseur du dépôt d' In_2S_3 ou par augmentation de l'épaisseur de l'OVC), une augmentation du V_{oc} des cellules, ainsi qu'une diminution de leur J_{sc} , sont observées. Les pertes de courant sont dues à une mauvaise collecte sur l'ensemble du spectre. Ce résultat est cohérent avec les observations expérimentales de ce travail.

L'évolution des paramètres des cellules solaires simulées en fonction de l'épaisseur de la PI est présentée dans la figure 5.8.

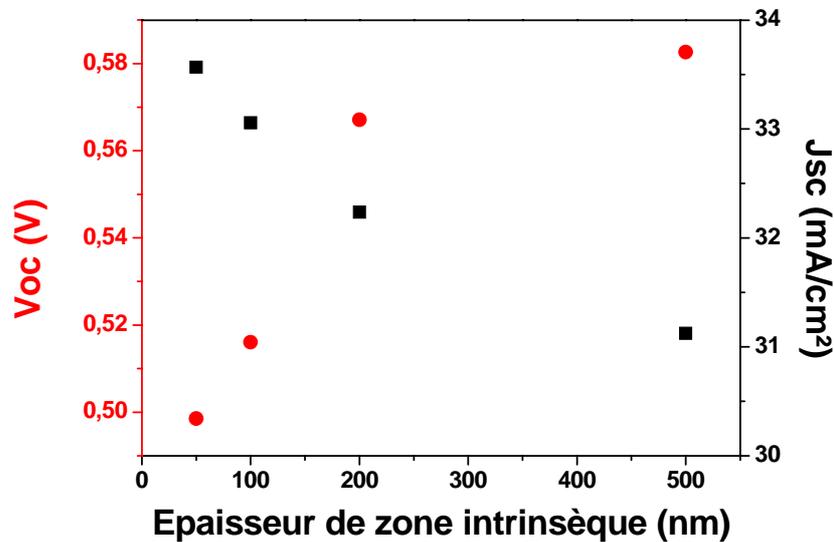


Figure 5.8 : Evolution des caractéristiques (V_{oc} et J_{sc}) des cellules solaires simulées en fonction de l'épaisseur de la PI.

Il est notable que l'augmentation du V_{oc} en fonction de l'épaisseur de la PI connaît un palier à partir de 200 nm. À partir de cette épaisseur, les défauts électroniques actifs sont suffisamment repoussés pour ne plus autant influencer les performances photovoltaïques.

Les diagrammes de bande à l'équilibre associés à ces mêmes cellules sont présentés dans la figure 5.9. Ces simulations montrent que, comme il avait été supposé, augmenter l'épaisseur de la PI a une influence directe sur la subsurface du Cu(In,Ga)Se_2 . Plus l'épaisseur de la PI diminue, plus la courbure de bande dans le Cu(In,Ga)Se_2 est accentuée, ce qui conduit dans ce cas de figure à une diminution du V_{oc} , et à un gain de collecte.

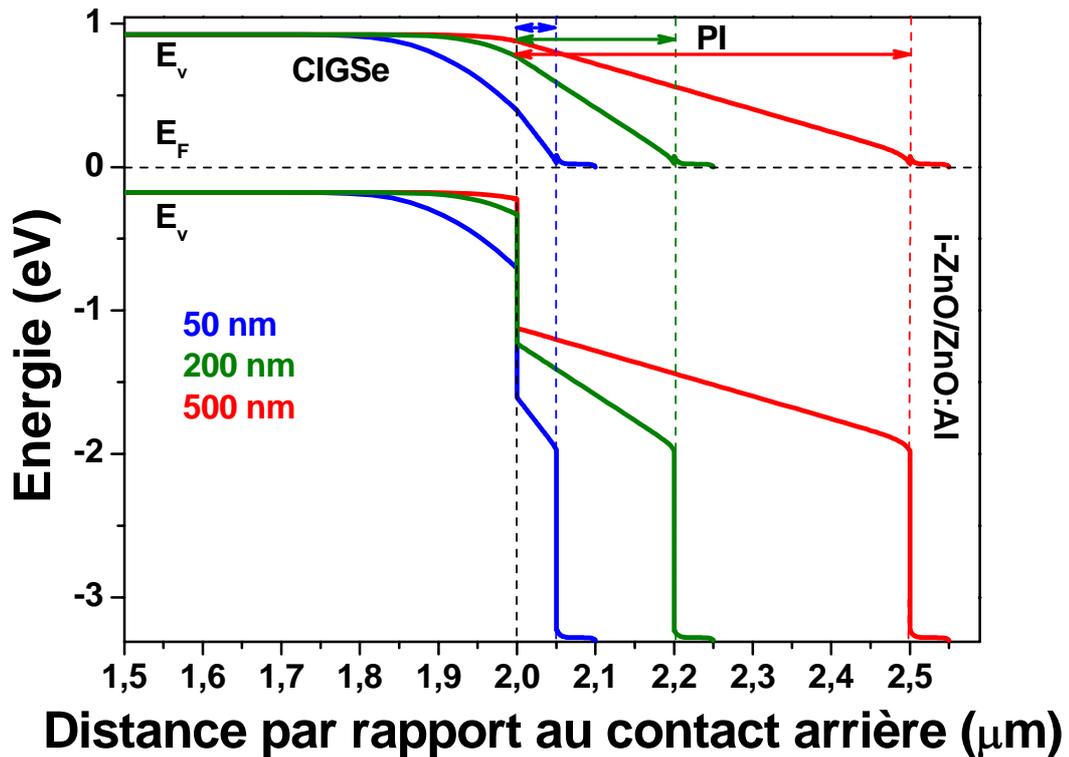


Figure 5.9 : Simulations des diagrammes de bande de cellules solaires de structure Mo/CIGSe/PI/i-ZnO/ZnO:Al, avec pour épaisseur de PI 50 (bleu), 200 (vert) et 500 nm (rouge)

C.2 : Influence des défauts sur les performances photovoltaïques

Dans cette partie, l'activité des défauts de chaque interface va être étudiée. Pour cela, les simulations vont être faites en présence de défauts aux deux interfaces, à l'interface CIGSe/Pi ou sans défauts. Les $J(V)$ et $QE(\lambda)$ simulés sont présentés dans la figure 5.10.

Il est possible de corréliser cette simulation aux expériences ayant trait à l'influence du taux de sodium dans le $Cu(In,Ga)Se_2$. Lorsque le taux de sodium est élevé dans l'absorbeur, l'influence porte sur les niveaux de Fermi des deux interfaces, et mène à une baisse générale des performances. Cet effet a été observé au IV.C.3, lorsque le contact arrière était perméable au sodium, ce qui fait chuter les performances photovoltaïques.

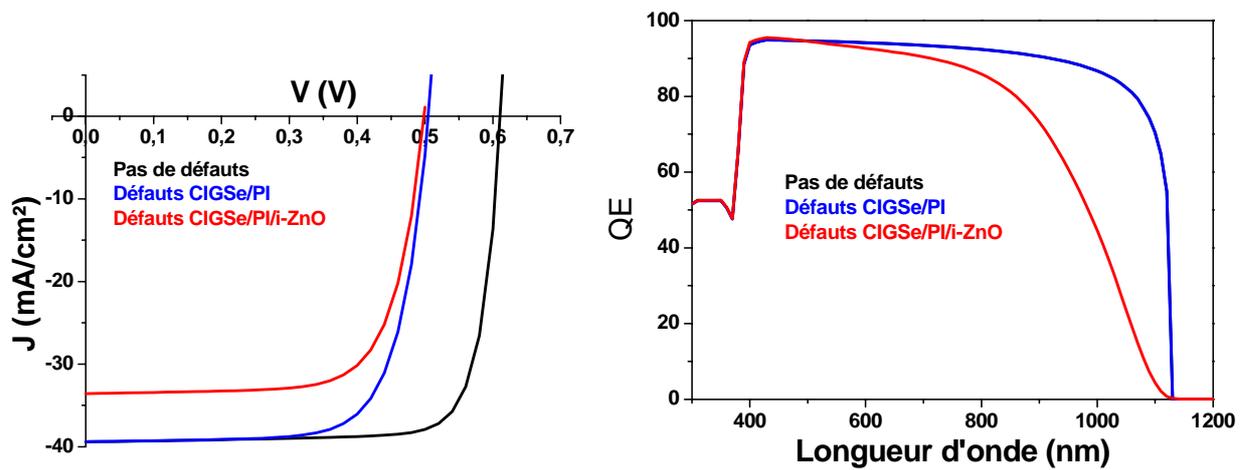


Figure 5.10 : Simulations de $J(V)$ et $QE(\lambda)$ réalisés pour un modèle de cellule solaire de structure $Mo/CIGSe/PI/i-ZnO/ZnO:Al$, dans le cas où aucun défaut d'interface n'est présent (noir), où il existe des défauts à l'interface $CIGSe/PI$ (bleu) et dans le cas où il existe des défauts aux deux interfaces (rouge).

D'après cette simulation, il semble que l'interface $CIGSe/PI$ soit celle qui influence le plus le V_{oc} des cellules obtenues, tandis que l'interface $PI/i-ZnO$ influence plutôt le J_{sc} . La présence de défauts à cette interface amène à une perte de collecte aux grandes longueurs d'onde.

C.3 Dopage de l'absorbeur

Lorsque le taux de sodium varie dans l'absorbeur, son dopage varie lui aussi ; moins il y a de sodium, moins le dopage du $Cu(In,Ga)Se_2$ est élevé, comme il a été présenté au I.B. Ainsi, lorsque l'absorbeur est vieilli, comme présenté dans les parties IV.D.3 et IV.D.4, l'effet est double. La diminution de la disponibilité du sodium entraîne une diminution de la présence de défauts aux deux interfaces, et donc à une augmentation des performances comme le suggère la simulation de la figure 5.10. Cependant, il faut aussi tenir compte de la différence de dopage. Des simulations ont donc été réalisées, en faisant varier le taux de dopage du $Cu(In,Ga)Se_2$. Un dopage à $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ correspond au cas de référence, et un dopage à $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pourrait correspondre au cas où le $Cu(In,Ga)Se_2$ a été vieilli. Les $J(V)$ et $QE(\lambda)$ simulés dans ces deux cas sont présentés dans la figure 5.11.

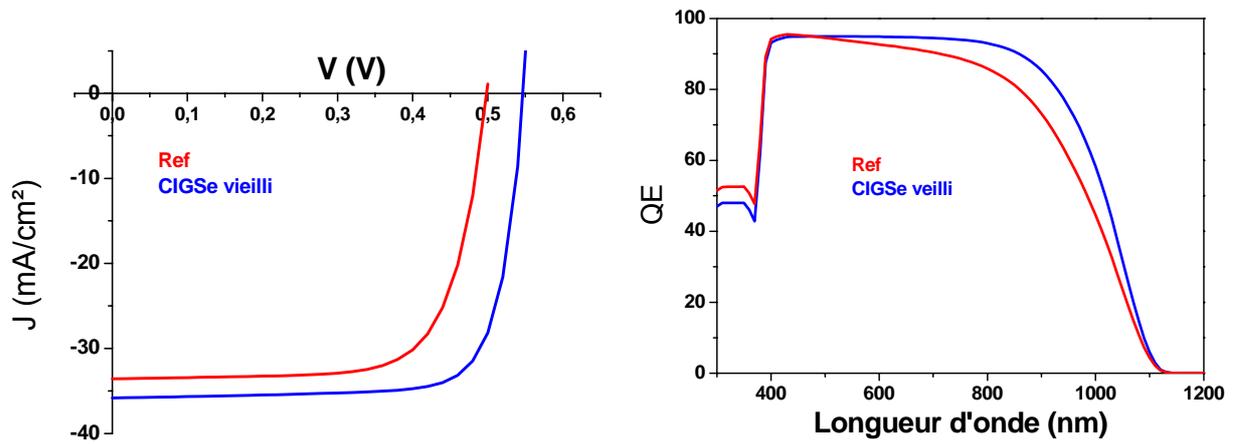


Figure 5.11 : Simulations de $J(V)$ et $QE(\lambda)$ réalisés pour un modèle de cellule solaire de structure $Mo/CIGSe/PI/i-ZnO/ZnO:Al$, dans le cas où le $Cu(In,Ga)Se_2$ a un dopage de $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (rouge) et le cas où le $Cu(In,Ga)Se_2$ a un dopage de $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (bleu), ce qui correspond supposément à un absorbeur vieilli.

Cette simulation montre que, dans le cas d'une structure p-i-n, et même sans tenir compte des effets que le vieillissement de l'absorbeur pourrait avoir sur la présence du sodium, et donc les différents défauts d'interface, la diminution du dopage du $Cu(In,Ga)Se_2$, induite par la diminution de la présence de sodium, influence positivement les performances des cellules avec une PI. Comme le montrent les diagrammes de bande simulés présentés dans la figure 5.12, diminuer le dopage du $Cu(In,Ga)Se_2$, lorsque la jonction se fait avec une PI, impose une courbure de bande moins abrupte dans l'absorbeur, et une amélioration des performances.

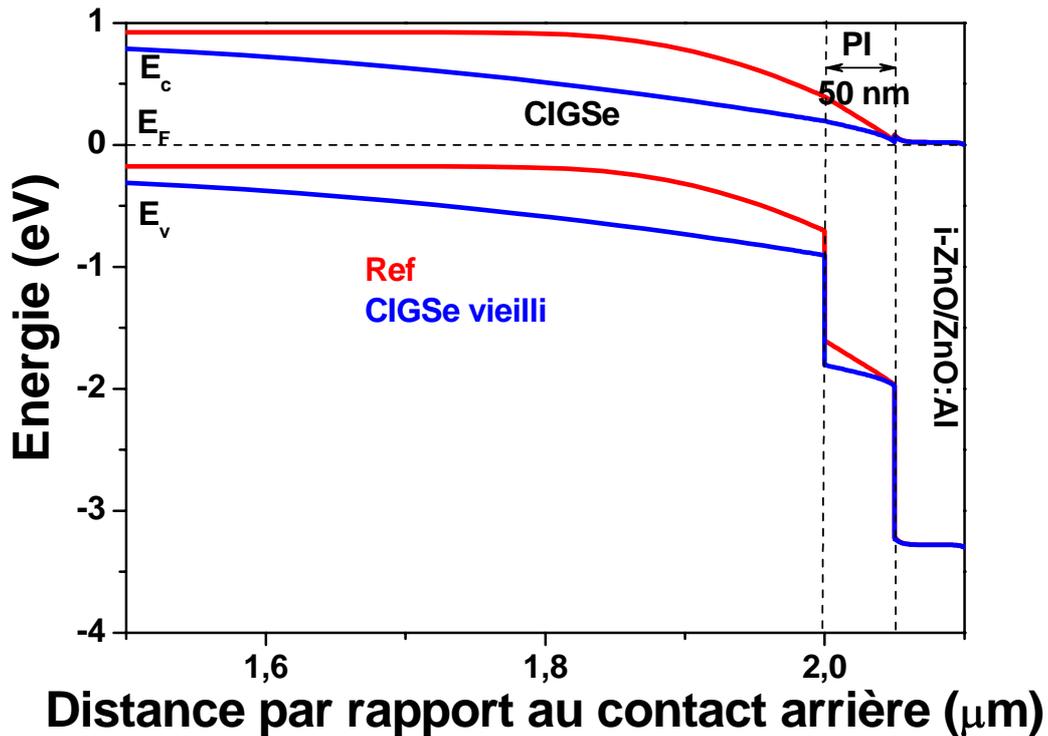


Figure 5.12 : Simulations des diagrammes de bande de cellules solaires de structure Mo/CIGSe/PI/i-ZnO/ZnO:Al, dans le cas où le Cu(In,Ga)Se_2 a un dopage de $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (rouge) et le cas où le Cu(In,Ga)Se_2 a un dopage de $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (bleu), ce qui correspond supposément à un absorbeur vieilli.

Les simulations sous SCAPS du comportement opto-électronique d'une cellule solaire avec une structure p-i-n semblent confirmer les tendances définies par le modèle qualitatif présenté en V.B.

D. Discussion

À l'aide d'un logiciel permettant de simuler des performances des cellules solaires, le modèle a été confronté à certains résultats expérimentaux. D'après les résultats des simulations, les tendances à la base de l'élaboration de ce modèle p-i-n sont respectées, ce qui laisse à penser que le modèle proposé est pertinent.

Les simulations réalisées dans ce travail mettent en exergue que de faibles variations des paramètres induisent des variations importantes des performances photovoltaïques, ce qui est aussi le cas expérimentalement. Les couches tampon alternatives à base d' In_2S_3 co-évaporé sont beaucoup moins tolérantes aux variations de propriétés des couches adjacentes que ne l'est le CBD-

CdS. Chaque composante de la cellule doit être adaptée pour l'utilisation de couches tampon In_2S_3 et le domaine de tolérance semble plutôt étroit. Un des points bloquants qui a été mis en évidence dans ce travail est la présence de sodium au sein de l'absorbeur et surtout son déplacement lors du dépôt de la couche tampon. Cependant exploiter un absorbeur sans sodium ne semble donc pas être réaliste et le traitement suggéré dans ce travail nécessite un à plusieurs jours, ce qui apparaît rédhibitoire pour une application industrielle.

Ce travail permet tout de même d'envisager des voies d'amélioration des performances. Outre la nécessité d'un travail plus approfondi de simulation et d'identification des défauts, le dopage extrinsèque de la couche tampon In_2S_3 permettrait d'augmenter de manière significative les rendements. La figure 5.13 montre des simulations avec une PI d'une épaisseur de 50 nm, dans les cas où les dopages de celles-ci seraient de $1.10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et de $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

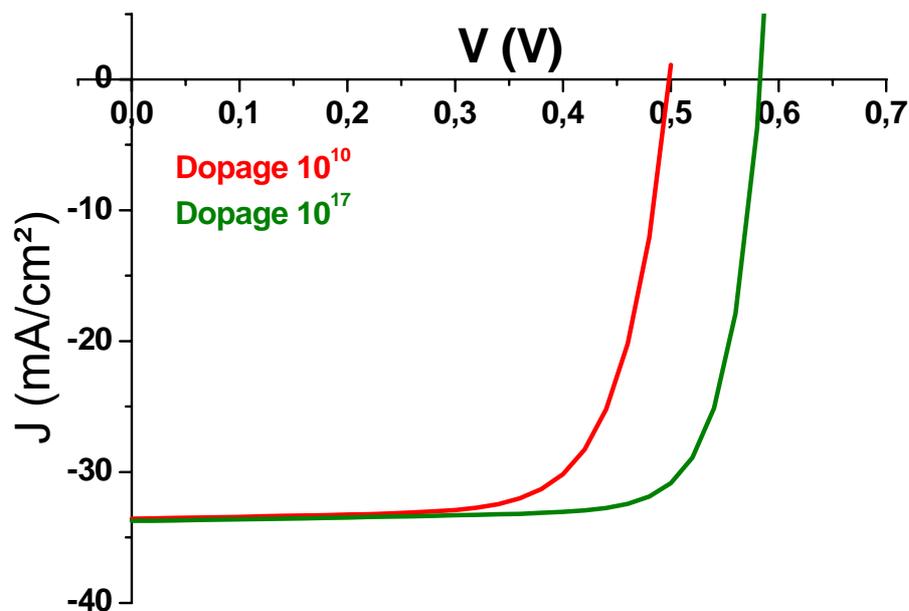


Figure 5.13 : Simulations de $J(V)$ réalisés pour un modèle de cellule solaire de structure $\text{Mo/CIGSe/PI/i-ZnO/ZnO:Al}$, dans le cas où le dopage de la PI vaut $1.10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (rouge) et le cas où le dopage de la PI vaut $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (vert).

Comme le montre cette figure, doper la PI permet d'obtenir un meilleur V_{oc} . La perte de courant due aux défauts à l'interface PI/i-ZnO semble néanmoins difficilement évitable par cette méthode. Les dopants envisageables peuvent être l'étain [Mathew] ou le chlore.

Cette question du dopage de la PI permet aussi de suggérer une explication des bons résultats obtenus, pour l'utilisation de l' In_2S_3 en temps que couche tampon, par d'autres équipes [Hariskos] [Naghavi 2] [Allsop]. Les dépôts effectués à partir de poudre sont déficitaires en soufre, ce qui dope l' In_2S_3 . Dans le cas de l'ALD, l'ILGAR ou les dépôts CBD, de nombreux éléments tiers sont présents au sein de la structure de l' In_2S_3 (chlore, composés organiques...) et peuvent changer le dopage de la couche tampon. Il semble donc que dans le cas présenté dans ce manuscrit, les couches tampons In_2S_3 déposées par co-évaporation de sources élémentaires, la pureté, la cristalline et le respect de la stœchiométrie inhérent à cette méthode de dépôt ne soient pas un avantage en termes de performances opto-électroniques.

E : Conclusions

L'application de modèles connus ne permettant pas d'expliquer tous les effets qui ont été observés au cours des expériences menées dans ce travail, un nouveau modèle a été proposé. Il se base sur l'hypothèse que les dispositifs avec couche tampon In_2S_3 co-évaporés à partir de sources élémentaires fonctionnent comme des jonctions de type p-i-n. La zone intrinsèque (notée PI) de ces dispositifs subit la chute de potentiel qui existe entre le niveau de Fermi à l'interface CIGSe/PI et celui de l'interface PI/i-ZnO. Ce modèle qualitatif semble plus satisfaisant pour expliquer les résultats des dispositifs, et est appuyé par des simulations du comportement opto-électronique des cellules solaires qui confirment les tendances décrites par ce modèle.

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier l'influence des interfaces CIGSe/In₂S₃ et In₂S₃/i-ZnO sur les performances des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ avec couche tampon alternative In₂S₃ déposée par co-évaporation. L'étude s'est focalisée sur l'ingénierie des hétérointerfaces CIGSe/In₂S₃ et In₂S₃/i-ZnO afin de mettre en évidence les points bloquant les performances de ces dispositifs par rapport à ceux incluant une couche tampon de CdS.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'interface entre l'absorbeur et la couche tampon par l'intermédiaire de deux paramètres de dépôt : la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon et l'épaisseur de celle-ci. Il a été montré que l'augmentation de la température du substrat lors du dépôt de la couche tampon impliquait une déplétion de cuivre plus importante en surface du Cu(In,Ga)Se₂, corrélée à une augmentation du V_{oc} des cellules. Cette observation est cohérente avec un modèle électrique déjà établi. Cependant, dans le cas de la variation de l'épaisseur de cette couche tampon, la déplétion du cuivre n'a pas été observée et n'a donc pas pu servir d'explication aux différences de performances plus importantes observées sur les dispositifs. Lorsque l'épaisseur de la couche tampon est accrue, une augmentation du V_{oc} et une diminution du J_{sc} sont observées. Si la baisse de courant de court-circuit est un phénomène reconnu qui explique la limitation de l'épaisseur de la couche tampon dans la plupart des études, les effets de l'épaisseur sur la tension de circuit ouvert ne sont que rarement présentés.

Afin d'expliquer ces résultats, par analogie avec un modèle présenté dans le cadre de dépôts de couches tampon d'In₂S₃ par CBD. L'hypothèse a été faite que l'ancrage du niveau de Fermi dans ce type de dispositif se trouvait non pas au niveau de l'interface CIGSe/couche tampon, comme dans le cas du CdS, mais plutôt au niveau de l'interface couche tampon/i-ZnO. La présence de défauts à cette interface définirait la courbure de bande du dispositif. Dans le cas où cette courbure est favorable, elle amènerait à une diminution des recombinaisons et donc une augmentation du V_{oc}. Cette interprétation implique la présence de défauts à l'interface In₂S₃/i-ZnO, donc cette interface a été étudiée. Une accumulation de composés sodés, solubles dans l'eau a été mise en évidence en surface de l'In₂S₃. Le rinçage de la surface de la couche tampon à l'eau avant le dépôt du i-ZnO entraîne une augmentation du V_{oc} et une diminution légère du J_{sc}. Il semble donc bien que la

présence de composés sodés à cette interface ait une influence sur les performances des dispositifs. Cette conclusion est corroborée par les études menées sur l'influence de la perméabilité au sodium du contact arrière. En effet, lorsque celui-ci est trop perméable, une plus grande quantité de sodium est présente tant dans l'absorbeur que dans la couche tampon, ce qui conduit à une forte diminution des performances des dispositifs. Parmi les solutions testées pour éviter ce problème la plus efficace a été, outre d'augmenter la compacité du contact arrière, de traiter le Cu(In,Ga)Se_2 de manière à diminuer la disponibilité du sodium. Les résultats suggèrent que lorsqu'on laisse le Cu(In,Ga)Se_2 exposé à une source d'oxygène, le sodium ségrège à la surface de l'absorbeur. En éliminant les composés formés et en reproduisant le cycle suffisamment de fois, il apparaît possible d'obtenir un absorbeur dont les propriétés permettent de limiter la disponibilité du sodium lors du dépôt de la couche tampon. Les dispositifs ainsi obtenus présentent un meilleur V_{oc} avec l'augmentation du temps de traitement.

Les modèles existants ne permettant pas d'expliquer l'intégralité des résultats, un nouveau modèle, basé sur l'hypothèse d'une structure p-i-n, a été proposé et semble plus adapté pour expliquer les résultats présentés dans ce document. La partie p est assurée par le Cu(In,Ga)Se_2 , la partie n par l'ensemble i-ZnO/ZnO:Al, tandis que l'OVC et l' $\text{In}_2\text{S}_3\text{:Cu}$ forment la partie i, nommée PI dans ce document. Il semble donc que ce ne soit pas l'une ou l'autre des interfaces CIGSe/PI ou PI/CIGSe qui soit prépondérante pour les performances des cellules solaires à couche tampon In_2S_3 co-évaporé à partir de sources élémentaires, mais la position relative des niveaux de Fermi à ces deux interfaces et l'épaisseur de la PI. Ce modèle est appuyé par des simulations du comportement opto-électroniques de cellules ayant une structure p-i-n. Ces simulations reproduisent les grandes tendances observées expérimentalement.

Ce travail présente un nouveau modèle pouvant aider à la compréhension du comportement opto-électronique des cellules solaires avec couche tampon In_2S_3 , ce qui suggère tout de même plusieurs pistes d'amélioration. Tout d'abord, il semble que la densité de porteurs très faible de l' In_2S_3 contenant du cuivre soit un frein au fonctionnement optimal de ces cellules. Remplacer la structure p-i-n qui gère les performances de ces cellules, par une jonction p-n plus classique peut être une voie d'amélioration. Cet effet peut être obtenu par dopage extrinsèque de la couche tampon. La surface du Cu(In,Ga)Se_2 et le contact avant ont tous les deux montré une grande influence sur les performances des dispositifs avec couche tampon In_2S_3 ; il semblerait donc primordial de contrôler au mieux leurs propriétés afin de les adapter à cette couche tampon. Enfin

un travail approfondi d'identification et de simulation de l'activité des défauts d'interface sur les propriétés des cellules solaires avec couche tampon In_2S_3 doit être mené.

Références

- 1.[Abou-Ras] : D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudmann, A.N. Tiwari, "Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells", *Thin Solid Films* p.480–481 (2005)
- 2.[Abou-Ras 2] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Strohm, H.-W. Schock, A. N. Tiwari, "Interfacial layer formations between Cu(In,Ga)Se₂ and In_xS_y layers", *Jour. App Phys.* **98**, 123512 (2005)
- 3.[Alharbi] : F. Alharbi, J. D. Bass, A. Salhi, A. Alyamani, H.-C. Kim, R. D. Miller, "Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials", *Renewable Energy V.36*, Issue 10 (2011) p.2753–2758
- 4.[Allsop]N. A. Allsop, A. Schonmann, A. Belaidi, H. -J. Muffler, B. Mertesacker, W. Bohne, E. Strub, J. Rohrich, M. C. Lux-Steiner, C. -H. Fisher, *Thin Solid Films* **52** (2006), p.513.
- 5.[Alonso] : M. I. Alonso, M. Garroga, C. A. Durante Rincon, E. Hernandez and M. Leon, "Opticals fuctions of chalcopyrite Cu(Ga_x,In_{1-x})Se₂ alloys", *Appl. Phys. A* **74** (2002) 659
- 6.[Ansell] : H. Ansell and R. Boorman, "Phase relationships in the In-S system," *Journal of the Electrochemical Society*, **v.118**, n.1, p.133-136 (1971)
- 7.[Asenjo] : B. Asenjo, A. Chaparro, M. Gutierrez, J. Herrero, and C. Maote, "Study of the electrodeposition of In₂S₃ thin films", *Thin Solid Films*, **v.480-481**, p.151-156 (2005).
- 8.[Asikainen] : T. Asikainen, M. Ritala, and M. Leskela, "Growth of In₂S₃ thin lms by atomic layer epitaxy", *Applied Surface Science*, **v.82/83**, p.122-125 (1994).
- 9.[Assmann] : L.Assmann, J.C.Bernede, A. Drici, C. Amory, E. Halgand and M. Morsli, "Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties", *Appl. Surface Science* **246** (2005) p.159

- 10.[Bär] M. Bär, N. Allsop, I. Lauermann, and Ch.-H. Fischer, "Deposition of In₂S₃ on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cell absorbers by spray ion layer gas reaction: Evidence of strong interfacial diffusion", *Appl. Phys. Lett.* **90** 132118 (2007)
- 11.[Bär 2] : M. Bär, N. Barreau, F. Couzinié-Devy, S. Pookpanratana, J. Klaer, M. Blum, Y. Zhang, W. Yang, J. D. Denlinger, H.-W. Schock, L. Weinhardt, J. Kessler, and C. Heske, "Nondestructive depth-resolved spectroscopic investigation of the heavily intermixed In₂S₃/Cu(In,Ga)Se₂ interface", *App. Phys. Let.* **96**, 184101 (2010).
- 12.[Barreau] : N. Barreau, S. Marsillac, J. Bernede, T. Nasrallah, and S. Belgacem, "Optical Properties of Wide Band Gap Indium Sulfide Thin Films obtained by Physical Vapour Deposition", *Physica Status Solidi (a)*, **v.184**, p.179-186 (2001).
- 13.[Barreau 2] : N. Barreau, "Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics", *Solar Energy*, **V.83**, Issue 3 (2009), p.363-371
- 14.[Barreau 3] : N. Barreau, J. C. Bernède, C. Deudon, L. Brohan, S. Marsillac, "Study of the new β -In₂S₃ containing Na thin films Part I : Synthesis and structural characterization of the material", *Journal of Crystal Growth* **541**, p.4-14 (2002)
- 15.[Barreau 4] : N.Barreau, S.Gall, S.Marsillac, J.Kessler, A.Rockett, "The influence of copper and sodium diffusion across the Cu(In,Ga)Se₂/In₂S₃ interface on solar cell properties", *Proceeding of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p 1717-1721 (2005)
- 16.[Barreau 5] : N. Barreau, C. Deudon, A. Lafond, S. Gall, J. Kessler, "A study of bulk Na_xCu_{1-x}In₅S₈ and its impact on the Cu(In,Ga)Se₂/In₂S₃ interface of solar cells", *Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells* **90** (2006), p.1840–1848
- 17.[Barreau 6] : N. Barreau and M. Tessier, "Characterization of indium sulfide thin films containing copper", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **Vol. 1165** (2009)
- 18.[Bodegard] : M. Bodegard, L. Stolt and J. Hedström, "The influence of Na on the grain structure of CIS films for photovoltaic applications", *Proc. 12th EUPVSEC, Amsterdam* (1994) p.1743

- 19.[Becquerel] : E. Becquerel, "Mémoire sur les effets électriques produit sous l'influence des rayons solaires", *Compte rendu des séances de l'académie des sciences* vol 9 (1839)
- 20.[Bommersbach] : P. Bommersbach, L. Arzel, M. Tomassini, E. Gautron, C. Leyder, M. Urien, D. Dupuy and N. Barreau, "Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin film properties and related solar cell", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2011)
- 21.[Boone] : B. E. Boone, C.Shannon, "Optical properties of ultrathin electrodeposited CdS films probed by resonance Raman spectroscopy and photoluminescence", *Journal of Physical Chemistry*, v **100**, n 22 (1996), p 9480-9484
- 22.[Braunger]^o: D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, H.W. Schock, "Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films", *Thin Solid Films*, v **361-362** (2000), p.161-166
- 23.[Burgelman]^o: M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells", *Thin Solid Films*, **361-362** (2000), p.527-532
- 24.[Cadel]^o: E. Cadel, N. Barreau, J. Kessler, P. Pareige, "Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin film", *Acta Materialia* **58** (2010), p.2634–2637
- 25.[Cadmium] : Site web officiel du Cadmium Reach Consortium, <http://www.reach-cadmium.eu/>
- 26.[Cahen] : D. Cahen and R. Noufi, "Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe₂ solar cell performance", *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) p.558
- 27.[Chapin] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, "New Silicon p-n Junction photocell for Converting Solar Radiation into Electric Power", *Journal of Applied Physics* **25** (1954)
- 28.[Contreras] : M. A. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, R. Noufi, "On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers", *26th Photovoltaic Specialists Conference* (1997)

- 29.[Contreras 2] : M. A. Contreras, H. Wiesner, D. Niles, K. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane and R. Noufi, "Defect chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ materials and high-Ga content $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cells", *25th IEEE PVSEC* (1996) Washington.
- 30.[Contreras 3] : M. A. Contreras, B. Egaasa, D. Kinga, A. Swartzlandera, T. Dullweberb, "Texture manipulation of CuInSe_2 thin films", *Thin Solid Films* **361-362** (2000), p.167-171
- 31.[Couzinié-Devy] : F. Couzinié-Devy, N. Barreau, J. Kessler, "Re-investigation of preferential orientation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films grown by three-stage process", *Prog. Photovolt: Res Appl.* **19** (5) (2011), p.527-536
- 32.[Couzinié-Devy 2] F. Couzinié-Devy, "Cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$: Adaptation des propriétés de l'absorbeur à la couche tampon d' $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ co-évaporé", Thèse de l'Université de Nantes
- 33.[Couzinié-Devy 3] F. Couzinie-Devy, E. Cadel, N. Barreau, P. Pareige, J. Kessler, "Atom probe contribution to the characterisation of CIGSe grain boundaries", *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2011)*, p 001966-71
- 34.[Couzinié-Devy 4] F. Couzinié-Devy, "Cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$: Adaptation des propriétés de l'absorbeur à la couche tampon d' $(\text{In,Al})_2\text{S}_3$ co-évaporé", Thèse de l'Université de Nantes
- 35.[Dharmadasa]: I. M. Dharmadasa, J. D. Bunning, A. P. Samantilleke, T. Shen, "Effects of multi-defects at metal/semiconductor interfaces on electrical properties and their influence on stability and lifetime of thin film solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v **86** (2005), n 3, p.373-384.
- 36.[Dharmadasa 2] : I. M. Dharmadasa, "Fermi level pinning and effects on CuInGaSe_2 -based thin-film solar cells", *Semiconductor Science and Technology*, v **24** (2009), n 5, p.055016.
- 37.[Dun] : W. Dun and J. Hogg, "Crystalline phases in the system $\text{In-In}_2\text{S}_3$," *Acta Crystallograca*, v. **20**, p. 566-569 (1966).

- 38.[Gabor] : A. Gabor, "The conversion of $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ thin films to $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ for application to photovoltaic solar cells", Thesis of the university of Colorado (1995)
- 39.[Gabor 2] : A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. H. Bode, A. Franz, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi, D. Garth Jensen, A. M. Hermann, "Band-gap engineering in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films grown from $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ precursors", *Solar Energy Mat. Sol. Cells* **41-42** (1996) p.247-260
- 40.[Gall] : S. Gall, "Dépôt de couches tampon d' In_2S_3 pour cellules solaires en couches minces : optimisation de l'interface avec le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ", Thèse de doctorat de l'université de Nantes
- 41.[Garcia] J. A. Garcia, "Characterisation of CuInS_2 films for solar cell applications by Raman Spectroscopy", Thèse de l'Université de Barcelone (2002)
- 42.[Gasany] : N. M. Gasany, A. Z. Magomedov, N. N. Melnik, B. G. Salamov, "Raman and Infrared Studies of AgIn_5S_8 and CuIn_5S_8 single crystals.", *Phys. Stat. Sol. (B)*, **177**, K31 (1993)
- 43.[Gastaldi] : L. Gastaldi, L. Scaramuzza, "Single-Crystal Structure Analysis of the Spinel Copper Pentaindium Octasulphide", *Acta. Crist.* **B36**, p.2751-2753 (1980)
- 44.[Gautron] : E. Gautron, M. Tomassini, L. Arzel, and N. Barreau, "Investigation of intergrain compounds in sputtered Mo films applied in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based solar cell," *Surface and Coatings Technology*, **vol. 211**, p. 29–32, (2012).
- 44.[Gilmore] R. Gilmore, "Lie Groups, Physics, and Geometry: An Introduction for Physicists, Engineers, and Chemists", Cambridge University Press
- 45.[Green] : M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, "Solar Cell Efficiency Tables", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2003)
- 46.[Green 2] M. A. Green, "Solar cells: Operating Principles, Technology and System Applications", University of New South Wales, Kensington (1992).

- 47.[Hariskos] :D. Hariskos, M. Ruckh, U. Ruhle, T. Walter, H. Schock, J. Hedstrom, and L. Stolt, "A novel cadmium free buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.**41/42** p. 345-353 (1996).
- 48.[Hariskos 2] : D. Hariskos, R. Menner, E. Lotter, S. Spiering, and M. Powalla,"Magnetron sputtering of indium sulphide as the buffer layer in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells", *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (Barcelona, Spain)*, p.1713-1716 (2005).
- 49.[Hegedus] : S. Hegedus, "Thin Film Solar Modules: The Low Cost, High Throughput and Versatile Alternative to Si Wafers", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2006); **14** p.393–411
- 50.[Hegedus 2] : S. Hegedus, D. Darshini, C. Thompson, Voltage "Dependent Photocurrent Collection in CdTe/CdS Solar Cells", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2007), **15**, p.587–602
- 51.[Hein] : V. Heine, "Theory of Surface States," *Phys. Rev.* **138**, A1689 (1965)
- 52.[Herberholz] : R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz and D. Cahen, "Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se₂", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **6** (1999) p.131.
- 53.[Heske] : C. Heske, G. Richter, Z. Chen, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, F. Karg, "Influence of Na and H₂O on the surface properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films", *J. Appl. Phys.* **82** (5) (1997)
- 54.[Huang] : C. –H. Huang, "Effects of junction parameters on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) p.779–783
- 55.[Jackson] P. Jackson *et al.*, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %," *Library*, no. January, p. 894–897, (2011).
- 56.[Jaffe] : J. E. Jaffe, A. Zunger, "Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors", *PHYSICAL REVIEW B* **64** (2001), 241304
- 57.[Kambas] : K. Kambas, J. Spyridelis, M. Balkanski, "Far Infrared and Raman Optical Study of α - and β -In₂S₃ Compounds", *Phys. Stat. Sol. (B)*, **105**, p.291 (1981)

- 58.[Kazmerski] : L. L. Kazmerski, M. Hallerdt, P. J. Ireland, R. A. Mickelsen, W. S. Chen, "Optical properties and grain boundary effect in CuInSe₂", *Journal of vacuum science and technology* v **1** No. **2** (1983)
- 59.[Kessler] : J. Kessler, D. Schmid, S. Zweigart, H. Dittrich, H. W. Schock, *Proc. 12th PVSEC*, p.648-652 (1994)
- 60.[Kessler 2] : J. Kessler, K. O. Velthaus, M. Ruckh, R. Laichinger, H. W. Schock, D. Lincot, R. Ortega, J. Vedel, "Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂, etching effects and growth kinetics", *6th international photovoltaic science and engineering conference* (1992)
- 61.[Keyes] : B.M. Keyes, F. Hasoon, P. Dippo, A. Balcioglu, F. Albulfotuh, "Influence of Na on the electro-optical properties of Cu(In,Ga)Se₂", *26th PVSC* (1997)
- 62.[Klein] : A. Klein, F. Säuberlich, "Surfaces and Interfaces of Sputter-Deposited ZnO Films", *Springer Series in Materials Science*, v **104** (2008)
- 63.[Klenk] : R. Klenk, "Characterization and modeling of chalcopyrite solar cells", *Thin Solid Films* **387** (2001) p.135.
- 64.[Kohara] : N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, "Preparation of device-quality Cu(In,Ga)Se₂ thin films deposition by coevaporation with composition monitor", *J.Appl. Phys.* **V.35** (1995), p.1141-1144
- 66.[Luque] : A.Luque and S.Hegedus "Handbook of photovoltaic science and engineering" Chichester: Wiley, 2003.
- 67.[Lotgering] : F. K. Lotgering, "Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) p.113
- 68.[Malmstrom] : J. Malmström, "On generation and recombinaison in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells", Thèse de doctorat de l'université d'Upssala (2005)

- 69.[Mathew] : Meril Mathew, "Engineering the Properties of Indium Sulfide for Thin Film Solar Cells by Doping", Thesis of Cochin University of Science and Technology
- 70.[Minemoto] : T. Minemoto, T Matsui, H. takamura, t Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, M. Kitagawa , "Theoretical analysis of effect of conduction band offset of windows/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation", *Solar Energy Material & Solar Cells*, **67** (2001)
- 71.[Morkel] : M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart and F. Karg, "Flat conduction-band alignment at the CdS-CuInSe₂ thin-film solar cell heterojunction ", *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) p.4482.
- 72.[Naghavi] : N. Naghavi, D. Abous-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C. H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A. N. Tiwari et T. Törndahl, "Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics : presente status and current developments", *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **18** (2010), p. 411-433
- 73.[Naghavi 2] : N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavanna, and D. Lincot, "High-Eciency Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells with Indium Sulphide Buffer Layers Deposited by Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD)", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **v.11**, n.7, p.437-443 (2003).
- 74.[Niles]°: D. W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, B. J. Tielsch, J. E. Fulghum, "Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy", *JVST A*, **v 15 Issue 6**, p.3044 (1997)
- 75.[Nguyen] : Q. Nguyen, K. Orgassa, I. Koetschau, U. Rau, H. W. Schock, "Influence of heterointerfaces on the performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with CdS and In(OH_x,S_y) buffer layers", *Thin Solid Films* **431-432** (2003), p.330-334.
- 76.[Nishiwaki] : M.Nishiwaki, N.Kohara, T.Negami, and T.Wada, "MoSe₂ layer formation at Cu(In,Ga)Se₂/Mo Interfaces in High Efficiency Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells", *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L71

- 77.[Nomura] : R. Nomura, K. Konishi, and H. Matsuda, "Single-source organometallic chemical vapour deposition process for sulphide thin films: Introduction of a new organometallic precursor $Bu_{(n)}In(SPr)_2$ and preparation of In_2S_3 thin films", *Thin Solid Films*, v.198, n.1-2, p. 339-345 (1991).
- 78.[Noufi] : R. Noufi, R. Axton, C. Herrington and S. K. Deb "Electronic properties versus composition of thin films of $CuInSe_2$ " *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) p.668
- 79.[OSHA] : Site web officiel de l'OSHA (Occupational Safety&Health Administration of USA), <http://www.osha.gov/SLTC/cadmium/index.html>
- 80.[Ozsán] : M. E. Ozsán, D. R. Johnson, M. Sadeghi, D. Sivapathasundaram, L. M. Peter, M. J. Furlong, G. Goodlet, A. Shingleton, D. Lincot, B. Mokili, J. Vedel, "Optical and electrical characterization of chemically deposited cadmium sulfide thin film", *Proc. 24^{ème} IEEE PVSC, Waikaloa* (1994) p.327-330
- 81.[Painchaud]^o: T. Painchaud, "Mécanismes de croissance des couches minces de $Cu(In,Ga)Se_2$ co-évaporées : vers des synthèses rapides et à basse température", Thèse de l'Université de Nantes
- 82.[Palatnik] : L. Palatnik, E. Rogecheva, *Sol. Phys. Dokl.* **12** (1967), p.503
- 83.[Paszkwicz] :W. Paszkwicz, R. Lewandowska, R. Bacewicz, *J. Alloy Compd.* **362** (2004) p.241–247.
- 84.[Pistor] : P. Pistor, "Formation and Electronic Properties of $In_2S_3/ Cu(In,Ga)Se_2$ Junctions and Related Thin Film Solar Cells", Thesis Universitat Berlin
- 85.[Rau] : U.Rau, K. Weinert, Q. Nguyen, M. Mamor, G. Hanna, A. Jasenek et H. W. Shock, "Device analysis of $Cu(In,Ga)Se_2$ heterojunction solar cells-Somme open questions", *Proc. MRS, Warrendale* (2001) H.9.1.1
- 86.[Rau 2] : U. Rau, H. W. Schock, "Electronic properties of $Cu(In,Ga)Se_2$ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges : Thin film solar cells", *Applied Physic A* p.131-147 (1999)

- 87.[Rehwald] : W. Rehwald and G. Harbeke, "On the conduction mechanism in single crystal β -indium sulfide In_2S_3 ", *J. Phys. Chem. Solids* (1965), v **26**, p.1309-1324
- 88.[Ricaud] : A. Ricaud, "Photopiles solaires", presse polytechniques et universitaires romandes (1997)
- 89.[Rincon] : C. Rincon, F. J. Ramirez, "Lattice vibrations of CuInSe_2 and CuGaSe_2 by Raman microspectrometry", *J. Appl. Phys.* **72** (9) (1992), p.4321-4324
- 90.[Rincon 2]°: C. Rincon, S. M. Wasim, G. Marin, J. m. Delgado, J. R. Huntzinger, A. Zwick, J. Galibert, "Raman spectra of the ordered vacancy compounds CuIn_3Se_5 and CuGa_3Se_5 ", *Applied Physics Letters* v **79** n **4** (1198), p. 441-443
- 91.[Rockett] : A. Rockett, "The electronic effects of point defects in $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ ", *Thin solid films* p.361-362 (2000)
- 92.[Ruckh] : M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Wlater, C. Cytermann and D. Cahen, "Na effects on CuInSe_2 : distinguishing bulk from surface phenomena" *J. Appl. Phys.* **91** (2002) p.4205
- 93.[Rudmann] : D. Rudmann, D. Bré'naud, A.F. da Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogg, A.N. Tiwari, "Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures", *Thin Solid Films* **480–481** (2005), p.55– 60
- 94.[Rudmann 2]°: D. Rudmann, D. Bré'naud, H. Zogg, and A. N. Tiwari, "Na incorporation into $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils", *J. Appl. Phys.* **97**, 084903 (2005)
- 95.[Saad] : M. Saad, S. Bleyhl, T. Ohashi, Y. Hashimoto, K. Ito, B. Mertesacker, A. Jager-Waldau, W. Woltez, M. Ch. Lux-Steiner, *2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion VI* (1198), p. 1149-1152
- 96.[Shafarman] : W. N. Shafarman, L. Stolt, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", p567-616

- 97.[Schmid] : D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, H.W. Schock, "Chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂", *Journal of applied physics*, **73** (1993)
- 98.[Schmid 2] :D. Schmid, M. Ruckh, and H.-W. Schock, "A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structure," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **v.41-42**, pp.281-294 (1996).
- 99.[Schockley] : W. Schockley et H. J. Queisser, "detailed balance limit of p-n junction solar cell", *J. Appl. Phys* **32** (1961) p.510
- 100.[Strohm] : A. Strohm, L. Eisenmann, R. Gebhardt, A. Harding, T. Schlotzer, D. Abou-Ras, and H. Schock, "ZnO/In₂S₃/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells fabricated by coherent heterojunction formation," *Thin Solid Films*, v.480-481, p.162-167 (2005).
- 101.[Tell] : B. Tell, J. L. Shay and H .M. Kasper, "Room-Temperature Electrical Properties of Ten I-III-VI₂ Semiconductors" *J. Appl. Phys.* **43** (1975) p.2469.
- 102.[Turcu] : M. Turcu, U. Rau, "Fermi level pinning at CdS/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ interfaces: effect of chalcopyrite alloy composition", *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, **v 64** (2003)
- 103.[Wei] : S. H. Wei, S. B. Zhang and A. Zunger, "Effect of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂ thin films" *J. Appl. Phys.* **85** (1999) p.7214
- 104.[Wei 2] : S. H. Wei and A. Zunger, "Band offsets at the CdS/CuInSe₂ heterojunction", *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) p.2549.
- 105.[Xu] : C. M. Xu, X. L. Xu, J. Xu, X. J. Yang, J. Zuo, N. Kong, W. H. Huang, H. T. Liu, "Composition dependence of the Raman A₁ mode and additional mode in tetragonal Cu-In-Se thin films", *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004), p.1201-1206
- 106.[Yoosuf] : R. Yoosuf and M. Jayaraj, "Optical and photoelectrical properties of beta-In₂S₃ thin films prepared by two-stage process", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **v.89**, p.85-94 (2005).

107.[Zhang] : S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, "Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor", *physical review* **B 57** (1998)

108.[Zhang 2] :S. B. Zhang and S. H. Wei, "Reconstruction and energetics of the polar (112) and (-1-1-2) versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe₂", *Phys. Rev. B* **65** (2002) 081402.

Annexe

Dans cette annexe sont fournis tous les paramètres qui ont servis aux simulations SCAPS des performances des cellules solaires présentées au V.C :

back contact

flatband : 0 (1: flatband contact imposed; 0: fixed Phi_m value)
recalculate : 0 (1 = do or 0 = do not recalculate phi_m to set flatband in each batch step)
Fi_m : 5.4000 [eV]
Sn : 1.000e+05 [m/s]
Sp : 1.000e+05 [m/s]
Tunneling to contact: 0 (0: no tunneling, 1: with tunneling)
Relative electron mass : 1.00e+00
Relative hole mass : 1.00e+00

p-CIGS

d : 2.000e-06 [m]
composition grading : 0.00000
v_th_n : 1.000e+05 [m/s]
v_th_p : 1.000e+05 [m/s]
eps : 13.600000
chi : 4.500000 [eV]
Eg : 1.100000 [eV]
Nc : 2.200000e+24 [m³]
Nv : 1.800000e+25 [m³]
mu_n : 1.000000e-02 [m²/Vs]
mu_p : 2.500000e-03 [m²/Vs]
Tunneling in layer: 0
Relative electron mass : 1.000000e+00
Relative hole mass : 1.000000e+00
Na(y) : 2.000000e+22 [m³]
Nd(y) : 1.000000e+07 [m³]
absorptionmodel pure A material (y=0) : from file
absorptionfile pure A material (y=0) : Numos CIGS.abs
absorption pure B material (y=1), model : from file
absorption pure B material (y=1), file : Numos CIGS.abs

interface: p-CIGS / In2S3:Cu

Relative electron mass : 1.00e+00
Relative hole mass : 1.00e+00

interface recombination

type : neutral
sigma_nleft : 1.000e-19 [m²]
sigma_nright : 1.000e-19 [m²]
sigma_pleft : 1.000e-19 [m²]
sigma_pright : 1.000e-19 [m²]
Tunneling to trap: 1 (0: no tunneling, 1: with tunneling)
Relative electron mass : 1.00e+00

Relative hole mass : 1.00e+00
energy distribution : single
Et : 0.60 above VBM[eV]
Ekar : 0.10 [eV]
N : 1.000e+16 [/m^2]
In2S3:Cu

d : VARIABLE

v_th_n : 1.000e+05 [m/s]
v_th_p : 1.000e+05 [m/s]
eps : 10.000000
chi : 4.500000 [eV]
Eg : 2.000000 [eV]
Nc : 2.200000e+24 [/m^3]
Nv : 1.800000e+25 [/m^3]
mu_n : 1.000000e-02 [m^2/Vs]
mu_p : 2.500000e-03 [m^2/Vs]
Relative electron mass : 1.000000e+00
Relative hole mass : 1.000000e+00
Na(y) : 1.000000e+06 [/m^3]
Nd(y) : 1.000000e+16 [/m^3]
absorptionmodel pure A material (y=0) : coefficients A and B
A : 1.000e+04 [/(m*sqrt(eV))]
B : 0.000e+00 [sqrt(eV)/m]
absorption pure B material (y=1), model : from file
absorption pure B material (y=1), file : Numos CdS.abs

interfacename : In2S3:Cu / n-ZnO

Relative electron mass : 1.00e+00
Relative hole mass : 1.00e+00

interface recombination

type : neutral
sigma_nleft : 1.000e-19 [m^2]
sigma_nright : 1.000e-19 [m^2]
sigma_pleft : 1.000e-23 [m^2]
sigma_pright : 1.000e-23 [m^2]
Tunneling to trap: 1 (0: no tunneling, 1: with tunneling)
Relative electron mass : 1.00e+00
Relative hole mass : 1.00e+00
energy distribution : single
Et : 1.50 above VBM[eV]
Ekar : 0.10 [eV]
N : 1.000e+19 [/m^2]

n-ZnO

d : 5.000e-08 [m]
v_th_n : 1.000e+05 [m/s]
v_th_p : 1.000e+05 [m/s]
eps : 9.000000
chi : 4.450000 [eV]
Eg : 3.300000 [eV]
Nc : 2.200000e+24 [/m^3]
Nv : 1.800000e+25 [/m^3]
mu_n : 1.000000e-02 [m^2/Vs]
mu_p : 2.500000e-03 [m^2/Vs]
Relative electron mass : 1.000000e+00

Relative hole mass : 1.000000e+00
Na(y) : 1.000000e+06 [m³]
Nd(y) : 1.000000e+24 [m³]
absorptionmodel pure A material (y=0) : from file
absorptionfile pure A material (y=0) : Numos ZnO.abs
absorption pure B material (y=1), model : from file
absorption pure B material (y=1), file : Numos ZnO.abs

front contact

flatband : 0 (1: flatband contact imposed; 0: fixed Phi_m value)
Fi_m : 4.45 [eV]
Sn : 1.000e+05 [m/s]
Sp : 1.000e+05 [m/s]
Tunneling to contact: 0 (0: no tunneling, 1: with tunneling)
Relative electron mass : 1.00e+00
Relative hole mass : 1.00e+00

Cellules solaires en couches minces à base de jonctions Cu(In,Ga)Se₂/sulfure d'indium co-évaporé : influence des interfaces sur les performances photovoltaïques

Ce travail a trait à l'étude de cellules solaires de structure verre/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/In₂S₃/i-ZnO/ZnO:Al. Il y est en particulier exploré l'influence de la nature des hétéro-interfaces (CIGSe/In₂S₃ et In₂S₃/i-ZnO) sur les performances photovoltaïques des dispositifs. L'étude des effets de la température du substrat lors de la co-évaporation de la couche tampon de sulfure d'indium et de l'épaisseur de cette dernière ont mis en évidence l'influence primordiale de la présence de composés sodés à l'interface In₂S₃/i-ZnO sur le comportement optoélectronique des photopiles.

Un modèle de fonctionnement des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ avec couche tampon In₂S₃ co-évaporée a été proposé pour expliquer les résultats obtenus. Il suggère que le faible dopage de la couche tampon amène à une structure p-i-n, défavorable pour les performances optoélectroniques des dispositifs, dans le cas traité dans ce travail. Des simulations ont été réalisées et viennent renforcer cette hypothèse.

Cette nouvelle interprétation du fonctionnement de la jonction électronique permet de proposer des voies d'amélioration, notamment l'augmentation du caractère n des couches tampons à base d'In₂S₃, par l'intermédiaire d'un dopage à l'aide d'étain par exemple.

Mots-clés : cellule solaire, Cu(In,Ga)Se₂, couche tampon, In₂S₃, interface.

Thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂/coevaporated indium sulfide junctions : influence of the interfaces on the photovoltaic performances.

This work deals with solar cells having a glass/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/In₂S₃/i-ZnO/ZnO:Al structure. In particular the influence of the hetero-interfaces (CIGSe/In₂S₃ and In₂S₃/i-ZnO) has been investigated. The impact of the substrate temperature during indium sulfide buffer layer co-evaporation and its thickness has shown the crucial influence the presence of sodium compounds at the In₂S₃/i-ZnO interface on the optoelectronic behaviour of the solar cells.

An operating model of the solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂ with co-evaporated In₂S₃ buffer layer has been submitted to explain the obtained results. It suggests that, in the case of this work, the low doping of the buffer layer leads to a p-i-n structure, detrimental for the optoelectronic properties of the solar cell. Simulations have been performed and support this hypothesis.

This new interpretation for the behaviour of the electronic junction suggests paths for improvement, specifically by increasing the n-type character of In₂S₃ based buffer layers, for example, by doping them with tin.

Key words : solar cell, Cu(In,Ga)Se₂, buffer layer, In₂S₃, interface.