

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)**

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie

Département d'Electronique

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

par

M. BOUCHAMA Idris

Thème

Contribution à l'amélioration des performances des cellules
solaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Soutenue le 02/01/2012 devant la commission d'examen :

A. Merzouki	Président	Prof.	Université F.A de Sétif
F. Djahli	Directeur de thèse	Prof.	Université F.A de Sétif
K. Djessas	Co-directeur de thèse	Prof.	Université de Perpignan – France
M. Bouchemat	Examineur	Prof.	Université de Constantine
N. Benslim	Examineur	Prof.	Université d'Annaba
A. Ferhat-Hamida	Examineur	M. C.	Université F.A de Sétif
A. Bouloufa	Invité	M. C.	Université F.A de Sétif

*Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :
A mon cher père et ma très chère mère pour leur affection et leur amour
Que dieu les garde et les protège
A ma femme et mes filles Bouchra et Achouak Ibtissem
A ma famille*

Remerciements

Nous adressons nos remerciements premièrement à ALLAH tout puissant pour la santé et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces longues années d'études et de recherche.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans leur quasi-totalité au laboratoire PROcédés Matériaux et Energies Solaires (PROMES/CNRS)-Université Via Domitia de Perpignan, France. Ces travaux ont été dirigés par le Prof. Kamal DJESSAS, mon directeur de thèse pour la partie Française. Je le remercie vivement de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir mis les moyens nécessaires à ma disposition pour leurs réalisations. Par ailleurs, je le remercie pour le temps qu'il a su me consacrer, pour ses idées nombreuses et fructueuses, son attention, ses encouragements et ses propos rassurants.

Je tiens à remercier M. Farid DJAHLI, Professeur à l'Université de Sétif, d'avoir été mon directeur de thèse pour la partie Algérienne et pour son suivi et ses conseils avisés.

Je remercie sincèrement M. Abdelaziz MERZOUKI, Professeur au département d'électronique, à l'université de SETIF, Pour l'honneur qu'il me fait, en acceptant de présider le jury de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à l'ensemble des membres de jury qui ont bien accepté d'en faire partie. Je leur adresse mes vifs remerciements.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à M. Jean-Luc GAUFFIER, Directeur des études et Maître de conférences au laboratoire de l'INSA de Toulouse, pour l'aide qu'il nous a apportée pour l'élaboration du matériau massif CIGS et la caractérisation des échantillons. Ce travail n'aurait pu aboutir sans sa collaboration.

La partie expérimentale de mes travaux de recherche n'aurait pas pu être ce qu'il a été sans l'aide de M. Emmanuel HERNANDEZ, Ingénieur au laboratoire PROMES. Il m'a fait profiter de son expérience dans les moments difficiles. Pour son aide et sa gentillesse, je lui adresse mes sincères remerciements.

Je suis très reconnaissant envers ma famille, en particulier ma femme, ma mère et mon père pour leurs encouragements, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse. J'exprime aussi une tendre pensée à mes deux filles.

Sommaire

Liste des abréviations	I
Liste des symboles	III
<i>Introduction générale</i>	1
<u>Chapitre I : Cellules solaires photovoltaïques en couches minces</u>	
I. Définition de l'énergie photovoltaïque	4
II. Problématiques et solutions d'avenir	5
III. Fonctionnement d'une photopile	6
III.1. Principe	6
III.2. Absorption optique	7
III.3. Collecte des porteurs	8
III.4. Schéma électrique d'une photopile réelle	11
III.5. Le rendement quantique des matériaux CIGS	12
IV. Les différentes filières photovoltaïques en couches minces	13
IV.1. La filière silicium microcristallin/silicium amorphe	14
IV.2. La filière organique	15
IV.3. La filière CdTe	17
IV.4. La filière chalcopirite Cu–III–VI ₂	18
V. Cellule Photovoltaïque en couches minces à base de CIGS	19
V.1. Les différentes structures des cellules solaires en couches minces de CIGS	19
V.1.1. La structure substrate classique	19
a) Couche absorbante	20
b) Couche tampon (buffer)	21
c) Fenêtre optique	22
V.1.2. Structure superstrate	22
V.1.3. Cellule bifaciale	25
V.1.4. Cellule Tandem	26
V.2. Cellule superstrate développée par K. Djessas <i>et al.</i>	27
V.2.1. Localisation de la jonction p-n	28

V.2.2. Processus de diffusion de Cu et de In	28
V.2.3. Diagramme de bandes d'énergie	31
V.3. Stabilité des cellules	32
VI. Conclusion	33
Références du Chapitre I	34

Chapitre II : Propriétés fondamentales des matériaux Cu(In,Ga)Se_2

I. Introduction	38
II. Propriétés fondamentales	39
II.1 Structure cristallographique	39
II.2 Structure de bandes d'énergie	42
II.3 Diagrammes compositionnels	45
II.3.1. Le Système ternaire Cu-In-Se	45
II.3.2. Le Système ternaire Cu-(In+Ga)-Se	47
II.4. Diagramme de phase	48
II.5 Propriétés optiques	49
II.5. Propriétés électriques	53
II.6. Niveaux énergétiques des défauts	55
III. Conclusion	59
Références du chapitre II	60

Chapitre III : Procédés de dépôt des composées chalcopyrites

Cu(In,Ga)Se_2 en couches minces

I. Introduction	64
II. Méthodes de dépôt des couches minces	64
II.1. Dépôts par voies chimiques	64
II.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur	64
II.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques	65
II.1.3. Sérigraphie	66
II.1.4. Transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT)	67
II.1.4.1. Principe de la CSVT	67
II.1.4.2. Dispositif expérimental de la CSVT	69

II.1.5. Electrodeposition	71
II.1.6. Sol-Gel	73
II.2. Dépôt par voies physiques	74
II.2.1. Evaporation thermique	74
II.2.2. Evaporation par faisceaux d'électrons	75
II.2.3. Co-évaporation	77
II.2.4. Ablation laser	79
II.2.5. Pulvérisation cathodique	80
II.2.5.1. Principe de la pulvérisation cathodique	80
II.2.5.2. Mécanisme de la pulvérisation cathodique	82
1. Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)	82
a. Taux de pulvérisation	83
b. Libre parcours moyen d'une particule et la thermalisation	84
c. Croissance des couches minces	84
c1) Formation d'amas	84
c2) Nucléation	84
c3) Saturation	85
c4) Coalescence	85
d. Effet magnétron	86
2. Pulvérisation cathodique DC pulsée à magnétron	87
3. Pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) à magnétron	90
II.2.6. Dépôt séquentiel	96
III. Conclusion	97
Références du chapitre III	98

Chapitre IV : Etude des performances de la cellule solaire originale superstrate Zn/In₂Se₃/CIGS/SnO₂:F/Verre

I. Introduction	102
II. Structure de la cellule solaire superstrate étudiée	103
III. Formation de la couche ODC dans l'absorbeur p-CIGS	104
IV. Simulation de la structure superstrate à base de CIGS	106
V. Choix des paramètres de la simulation	107

VI. Etude de l'hétérostructure Métal/ In_2Se_3 /ODC/p-CIGS/ SnO_2 :F/Verre	107
VI.1. Influence de l'épaisseur de l'absorbeur p-CIGS sur les performances de la cellule solaire superstrate	108
VI.2. Influence du sur-dopage d'une fine couche (p++)CIGS côté SnO_2 :F	112
VI.3. Influence de la concentration des donneurs dans la couche buffer In_2Se_3	115
IV.4. Effet de l'épaisseur de la couche buffer In_2Se_3	118
IV.5. Influence de la fonction de travail de contact arrière	122
VII. Conclusion	125
Références du chapitre IV	127

Chapitre V : Etude et caractérisation des couches minces $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ élaborées par la techniques de pulvérisation cathodique radiofréquence

I. Introduction	128
II. choix de la méthode de dépôt	129
III. Synthèse et caractérisation du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	130
III.1. Synthèse du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	130
III.1.1. Préparation des éléments chimiques utilisés	130
III.1.2. Détermination de la molarité du composé $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	130
III.1.3. Profil de températures du four	131
III.2. Préparation de la poudre $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	134
III.3. Préparation de la source de pulvérisation « la cible $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ »	135
III.4. Caractérisation du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	135
a) Diffraction des rayons X	135
b) EDS	139
c) Cartographie élémentaire des surfaces de lingot	140
IV. Elaboration des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	143
IV.1. Description du procédé d'élaboration	143
IV.2. Dispositif de pulvérisation cathodique radiofréquence	143
IV.3. Source magnétron	143
IV.4. Condition de dépôt pour l'élaboration des couches minces CIGS	144

V. Caractérisation des couches minces $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$ obtenues par sputtering	147
V.1. Caractérisation structurale	147
V.1.1. Diffraction des rayons X	147
V.1.2. Composition chimique	154
V.1.3. Morphologie	157
A) MEB	157
A1) Analyse du dépôt de CIGS à la température ambiante	157
A2) Effet de la température de substrat sur la morphologie	159
A3) Traitement thermique	160
B) Analyse par la microscopie à force atomique	162
B1) Description	162
B2) Résultats obtenus	164
V.2. Mesure électrique	169
a) Introduction	169
b) Expression de la résistivité dans la configuration de Van Der Pauw	169
c) Résultats obtenus	173
V.3. Mesure optique	175
a) Mesure de la transmission	175
b) Détermination de l'énergie du gap	176
VI. Conclusion	182
Références du chapitre V	184
 Conclusion générale	 186

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFM : Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy).

ALD : Dépôt de couches atomiques (Atomic layer deposition).

AMPS-1D : Outil de l'analyse microélectronique et photonique des structures (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures).

CBD : Dépôt par bain chimique (Chemical Bath deposition).

CSS : Sublimation en espace clos (Close-Spaced sublimation).

MOCVD : Dépôt chimique en phase vapeur de métal organique (Metalorganic Chemical Vapour deposition).

CIS : Le diséléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$.

CIGS : Composés $Cu(In,Ga)Se_2$.

CSVV : Transport chimique en phase vapeur à courte distance (Close-Spaced Vapor Transport).

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour deposition).

DRX : Diffraction des rayons X.

EBIC : Analyse du courant induit par faisceau d'électrons (Electron Beam-Induced Current).

EDS : Spectrométrie par dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy).

JV : Caractéristique densité de courant-Tension.

ITO : Oxyde de l'indium dopé à l'étain (Indium Tin Oxide).

LAD : Dépôt assistée par laser (Laser Assisted Deposition).

MEB : Microscopie Electronique à Balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy).

ODC : Composant à défauts ordonnés (Ordered Defect Compounds)

OTC : Oxyde Transparent Conducteur (Oxide Transparent Conductor).

PC-1D : Simulateur programme unidimensionnel (Program Computer in one dimension).

PL : Analyse photoluminescence (Photoluminescence).

PLD : Dépôt laser pulsé (Pulsed Laser Deposition).

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour deposition).

rms : Racine carré moyenne (Root-Mean-Square roughness).

SCAPS-1D : (Solar Cell Capacitance Simulator in one dimension).

SEM : Microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscope).

SIMS : Spectroscopie de masse d'ions secondaires (Secondary ion mass spectroscopy) .

SLG : Substrat de verre (Soda-Lime Glass).

SRH : recombinaison de type (Shockley-Read Hall).

UV : Ultra Violet.

ZCE : Zone de Charge d'Espace.

LISTE DES SYMBOLES

α : Coefficient d'absorption

θ : Angle de diffraction.

λ : Longueur d'onde de diffraction.

ν : Fréquence associée à la longueur d'onde du photon.

ρ : Résistivité électrique.

η : Rendement d'une cellule solaire.

ε : Constante diélectrique.

μ_e et μ_h : Mobilité des électrons et des trous, respectivement.

σ_e et σ_h : Section efficace des électrons et des trous, respectivement.

Φ_m : Fonction de travail du métal.

Φ_b : Hauteur de la barrière de potentiel.

AM : Air masse.

c : Vitesse de la lumière.

d : Epaisseur d'une couche mince.

d_{hkl} : Distance interréticulaire.

D_n et D_p : Coefficient de diffusion des électrons et trous, respectivement.

E : Énergie.

E_g : Gap optique.

QE : Rendement quantique (Quantum efficiency).

FF : Facteur de forme.

h : Constante de Planck.

(hkl) : Indices de Miller.

I : Intensité de courant mesurée aux bornes de la cellule.

I_{cc} : courant de court circuit.

I_{ph} : Photocourant.

L_n et L_p : Longueur de diffusion des électrons et des trous, respectivement.

M : Masse molaire d'un élément chimique.

N_c et N_v : Densité effective des états dans la bande de conduction et de valence, respectivement.

N_A et N_D : Densité des accepteurs et des donneurs, respectivement.

P : Puissance caractéristique d'une cellule.

$P_{incidente}$: Puissance incidente des photons.

P_m : Puissance maximale (crête).

q : Charge de l'électron.

R : Coefficient de reflexion.

R_s : Résistance série.

R_{sh} : Résistance parallèle (shunt).

RS : Réponse spectrale.

t : Temps de dépôt.

T : Transmittance.

T_{sub} : Température de substrat.

V : Tension mesurée aux bornes de la cellule.

V_{co} : Tension de circuit ouvert.

V_m : Tension maximale

χ : affinité électronique de semi-conducteur.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie est un des principaux défis du XXIème siècle. Jusqu'ici les sources d'énergie que l'on emploie le plus régulièrement nous paraissaient infinies, inépuisables, et sans conséquences. Heureusement, depuis une dizaine d'années, ces idées sont remises en cause et même révolues. Aujourd'hui, un intérêt grandissant est porté aux ressources énergétiques renouvelables. Parmi ces ressources, la lumière du soleil et sa conversion en électricité par effet photovoltaïque. C'est une des voies énergétiques les plus séduisantes pour la production de l'énergie, tant dans son principe que pour d'autres raisons telles que son immense et inépuisable disponibilité.

De nos jours, la conversion photovoltaïque contribue très peu à la production énergétique mondiale à cause du coût du KWh d'environ 10 à 20 fois supérieur à celui des énergies fossiles. Mais si on tient compte de l'impact de ces dernières sur l'environnement et de la croissance mondiale des besoins énergétiques, il apparaît évident que l'électricité photovoltaïque peut faire l'objet d'un développement accru. Le développement actuel des photopiles solaires passe nécessairement par celui des matériaux et de la technologie de fabrication.

Ainsi, la technologie du photovoltaïque est au carrefour de profondes mutations. L'essentiel de son industrie repose actuellement sur des cellules dites de première génération dont le matériau de base est une plaquette de silicium, monocristallin ou multicristallin. Cela pose un double problème : la disponibilité du matériau et la prépondérance du coût de ce dernier dans le prix des cellules. L'enjeu est donc de recourir à des cellules de deuxième génération qui font, ces dernières années, l'objet de recherches intensives à travers le monde : la technologie des cellules en couches minces polycristallines. Cette dernière, est appelée à jouer un rôle considérable dans la réduction du coût de fabrication des cellules. Les matériaux candidats potentiels sont : CdTe, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) et Si amorphe. Pour des raisons de stabilité, du respect de l'environnement et des rendements affichés, les composés CIGS sont les plus émergents et prometteurs. Les rendements atteints actuellement en laboratoire pour des cellules classiques « substrate » de type ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂/Mo/Verre, sont très élevés, de l'ordre de 20 %, mais malheureusement, leurs fabrication nécessite l'utilisation d'un matériel très lourd et une couche tampon intermédiaire CdS très polluante pour l'environnement par la présence du cadmium.

C'est dans cette optique que nous avons mené les travaux de recherche que nous présentons dans cette thèse, à savoir l'étude et le développement des cellules photovoltaïques à faible coût et respectueuses de l'environnement. Ainsi, nous avons fait le choix de nous orienter vers l'étude d'une cellule solaire originale « superstrate » de type : $\text{Zn}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ pour $x=0.3$, composition pour laquelle les photopiles classiques substrates offrent les meilleurs rendements de conversion. Cette structure s'avère primordiale pour la réalisation de dispositif multispectral à plus longue échéance car elle offre un avantage certain par rapport à la configuration substrate lors du montage du panneau solaire photovoltaïque. Elle permet une encapsulation plus aisée du capteur en évitant l'ombrage dû aux grilles de collecte. Contrairement à la cellule classique, la cellule superstrate est éclairée du côté $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$.

Pour mener à bien ce travail de recherche, dans un premier temps, nous commencerons par la modélisation numérique de la cellule à étudier $\text{Zn}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ dans le but d'optimiser ses paramètres optoélectroniques et pour déterminer ses meilleures performances. Lors de la simulation, on introduira les propriétés physiques de chaque matériau (couche mince) constituant la photopile envisagée, c'est-à-dire : la fenêtre optique $\text{SnO}_2:\text{F}$, l'absorbeur CIGS et la couche diffusante In_2Se_3 . Par ailleurs, nous utiliserons les grandeurs physiques des films minces déduits expérimentalement des études menées par K. Djessas et ses collaborateurs sur ce type de structures. Ils ont montré l'interdiffusion atomique de l'indium et du cuivre à l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ conduisant à la formation d'une couche de défauts ODC (Ordered Defects Compounds) de conductivité de type n dans l'absorbeur CIGS. Pour cela, au niveau de l'optimisation numérique, la présence de ces mécanismes de diffusion (formation de l'ODC dans l'absorbeur CIGS) a été prise en considération pour montrer l'effet de ces derniers sur le rendement de conversion des structures proposées. Cette simulation sera réalisée en utilisant un logiciel adapté : AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures).

Dans un second temps, nous effectuerons un travail de recherche purement expérimental et original dans le but d'élaborer, en couches minces, des absorbeurs $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ destinés à la réalisation d'une partie de la cellule solaire envisagée dans la simulation. L'originalité de ce travail réside dans l'obtention de films minces de CIGS par pulvérisation cathodique radiofréquence (rf-magnetron sputtering) utilisant une seule source de pulvérisation : le composé $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ en cible compactée. Le choix d'utiliser cette technique de dépôt, est dicté par sa très grande popularité en milieu industriel en raison de sa simplicité de mise en œuvre d'une part et sa capacité d'obtention de dépôts homogènes, de bonne qualité cristalline

et en grandes surfaces d'autre part. Par la suite, tous les échantillons élaborés par cette procédure de dépôt seront systématiquement caractérisés afin de déterminer leurs paramètres intrinsèques et extrinsèques ainsi que l'effet des paramètres de croissance et des traitements thermiques pour déduire les conditions optimales de dépôt d'absorbeurs CIGS en couches minces.

Ce manuscrit se présente en cinq chapitres :

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation des généralités concernant les cellules solaires en couches minces. Il y est tout d'abord rappelé l'historique de l'énergie photovoltaïque et les différentes filières technologiques associées. Ensuite, on a présenté le principe de fonctionnement d'une photopile, les résultats ainsi que les performances des différentes structures photovoltaïques réalisées à ce jour.

Le deuxième chapitre est dédié à une revue de l'état de l'art du matériau chalcopyrite Cu(In,Ga)Se_2 . Cette partie résume les propriétés structurales, optiques et électriques des composés CIGS et présente essentiellement les nombreux niveaux énergétiques des défauts.

Le troisième chapitre décrit toutes les techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration des absorbeurs Cu(In,Ga)Se_2 en couches minces. Par contre, une attention particulière était réservée pour montrer en détail la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence et son utilisation dans la fabrication des photopiles à base de Cu(In,Ga)Se_2 ainsi que les résultats obtenus.

Dans le chapitre quatre, nous présentons les résultats de simulation de la structure photovoltaïque de type superstrate $\text{Zn/In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ ainsi que l'optimisation de ses paramètres, où nous mettons en jeu l'influence des grandeurs physiques relatives aux différentes couches constituant la cellule.

Enfin, le chapitre cinq de ce manuscrit décrit, dans une première étape, les différentes procédures nécessaires que nous avons effectuées pour synthétiser le matériau massif CIGS, pour le caractériser et pour le préparer en cible à pulvériser. Dans une seconde étape, nous présentons les procédures de dépôt pour l'élaboration des absorbeurs en couches minces polycristallines, ainsi que la caractérisation structurale, électrique et optique des couches obtenues. Au cours de cette caractérisation, nous avons présenté l'effet de la température du substrat sur les propriétés fondamentales des dépôts de Cu(In,Ga)Se_2 , ainsi que l'effet du traitement thermique sur les couches élaborées, déterminant ainsi les conditions optimales de dépôt pour réaliser des absorbeurs CIGS en fonction des applications souhaitées.

***CHAPITRE ***

Cellules solaires photovoltaïques en couches minces

Chapitre I

Cellules solaires photovoltaïques en couches minces

I. Historique de l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement solaire) en énergie électrique continue directement utilisable. Il a été découvert par Antoine Becquerel en 1839 qui mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle [1,2]. En 1873 Willoughby Smith découvre la photoconductivité du sélénium et par la suite, Werner Von Siemens expose en 1875 devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semiconducteurs. Sur le même thème, en 1877 W. G. Adams et R. E. Day développent une jonction solide à base de sélénium dont le rendement de conversion était de l'ordre de 1 %. Cependant, la première véritable vision de l'énergie photovoltaïque revient à Charles Fritts. En reprenant les travaux d'Adams et Day, il a établi un développement industriel des cellules au sélénium. Fritts pensait pouvoir faire concurrence aux technologies de production électrique naissantes de l'époque. En 1886, il a écrit que les cellules photovoltaïques utilisent une source d'énergie qui est sans limites, sans coûts et qui continuera à inonder la terre après que nous ayons fini de consommer nos réserves de combustibles fossiles. Le monde scientifique et technique de l'époque, n'ayant pas les connaissances physiques nécessaires pour comprendre l'effet photovoltaïque, a conclu que les travaux de Fritts violaient le principe de conservation d'énergie et les a donc considérés frauduleux. Il a fallu attendre l'explication physique de l'effet photoélectrique par Einstein en 1904 et la mécanique quantique pour que l'effet photovoltaïque devienne un phénomène reconnu par la communauté scientifique.

Ce n'est qu'en 1954 que les laboratoires de la Bell Telephone mettent au point une cellule au silicium, avec un rendement de 4%. Ce fut le début d'un véritable projet de cellules photovoltaïques au sein de la société Bell qui a permis à trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince de mettre au point une cellule photovoltaïque à haut rendement affichant 6% [3], au moment où l'industrie spatiale naissante cherchait des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. Cette année fut aussi le début des cellules solaires en couches minces basées sur des diodes Schottky avec le sulfure de cadmium (CdS).

En 1958, une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point et, par la suite les premiers satellites alimentés par des cellules solaires fûts envoyés dans l'espace. Le rendement du silicium monocristallin atteint 10% à la fin des années 60, puis 14% en 1973. Cette même année la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware. Dix ans plus tard, la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 kilomètres en Australie.

Depuis les années 1990, et pour les raisons évoquées auparavant, l'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandissant et de nombreuses avancées technologiques ont été réalisées jusqu'à présent à travers plusieurs filières technologiques. La production d'électricité d'origine photovoltaïque s'est même accrue de manière exponentielle depuis 2001 et les projections sont assez optimistes pour les années à venir, comme le montre la figure 1.

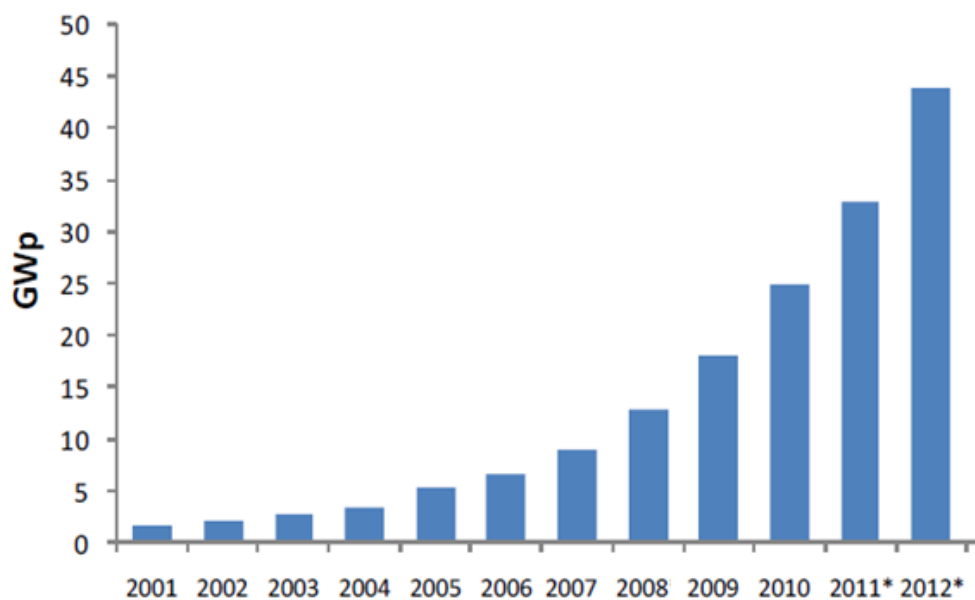


Figure 1 : Production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque
(source : EPIA [4])

II. Problématiques et solutions d'avenir

Le rendement des cellules va assurément augmenter, et selon le Service Communautaire d'Information sur la Recherche et le Développement (CORDIS) la durée de vie des cellules en 2030 sera de quarante ans avec un temps de retour énergétique de seulement un an. De nos jours et suite à l'épuisement des ressources habituelles d'énergies

fossiles et les problèmes écologiques et environnementaux engendrés, les systèmes de modules photovoltaïques seront basés sur des matériaux abondants et non toxiques.

La recherche dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque est appelée à surmonter le défi suivant : améliorer le rendement de conversion des cellules solaires tout en diminuant le coût de production de l'énergie propre pour assurer une utilisation très large et la rendre accessible à nous tous.

Le développement de l'énergie photovoltaïque passe obligatoirement par une recherche accentuée pour résoudre cette énigme. Trois axes essentiels doivent être optimisés séparément par un choix déterminant : (i) le matériau, (ii) la technique de croissance et (iii) la structure. En considérant le coût de fabrication, la cellule doit être conçue au moyen de couches minces assurant un gain énorme de matière, ce qui revient à choisir la filière des matériaux photovoltaïques à grand pouvoir d'absorption. Par la suite, il est nécessaire de s'intéresser aux développements des techniques de croissance de couches minces à faible coût qui offrent de grandes potentialités. Enfin, il faut réaliser des structures photovoltaïques simples, en grandes surfaces et sans matériau polluant. On remarque ainsi que ces trois axes sont étroitement liés et un compromis doit être trouvé.

Le fonctionnement de la cellule solaire peut s'expliquer aussi par trois phénomènes importants quasi-simultanés: l'absorption des photons, la production et la collecte des charges électriques photogénérées.

III. Fonctionnement d'une photopile

III.1. Principe

Lorsqu'un matériau est exposé à la lumière du soleil, ses atomes sont " bombardés " par les photons véhiculés par lumière. Sous cette action, les électrons des couches électroniques supérieures ont tendance à être arrachés. Si l'électron revient à son état initial, la désexcitation de l'électron se traduit par un rayonnement électromagnétique. L'énergie cinétique du photon est transformée en partie en énergie thermique. Dans les cellules photovoltaïques, certains électrons ne reviennent pas à leur état initial. Les électrons " arrachés " créent une tension électrique continue faible. Une partie de l'énergie cinétique des photons est ainsi directement transformée en énergie électrique : c'est l'effet photovoltaïque.

Une cellule photovoltaïque ou photopile présente donc la propriété de convertir directement les rayons solaires en électricité. Sur le plan électronique, c'est une diode. Le bon

fonctionnement d'une cellule nécessite plusieurs fonctions : une absorption maximum de la lumière sur tout le spectre solaire, une collecte efficace des porteurs (électrons et trous) générés par les photons et l'établissement d'une connexion électrique avec le circuit extérieur.

Lorsqu'un semi-conducteur de type n est mis en contact avec un semi-conducteur de type p, des électrons libres du matériau de type n diffusent dans le matériau de type p et des trous libres du matériau de type p diffusent dans le matériau de type n. Une partie de la zone initialement dopée n devient chargée positivement, car dans cette partie les ions de dopage (chargés +) ne sont plus neutralisés par des électrons, et une partie de la zone initialement dopée p devient chargée négativement, car dans cette partie les ions de dopage (chargés -) ne sont plus neutralisés par des trous. Il se crée donc un champ électrique intense entre les zones n et p, qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p, et un équilibre s'établit. Une jonction est créée. En ajoutant des contacts métalliques, on obtient une diode.

Lorsque cette diode est éclairée, des photons sont absorbés par le matériau et chaque photon peut donner naissance à une paire électron-trou (figure 2). Le champ électrique de la diode sépare les électrons et les trous, qui s'accumulent sur les extrémités de la structure, donnant naissance à une différence de potentiel V_{co} (tension en circuit-ouvert) entre les contacts n et p. Un courant circule si une résistance est placée entre les contacts de la diode. Si cette résistance est nulle, ce courant est appelé alors courant de court-circuit I_{cc} et dans ce cas il correspond au photocourant I_{ph} de la structure.

III.2. Absorption optique

L'absorption des photons est la première étape nécessaire au processus de conversion photovoltaïque. La plus élémentaire est celle d'un photon d'énergie $h\nu$ qui excite un électron d'un niveau de basse énergie vers un niveau de plus haute énergie. Ainsi, l'une des propriétés d'un matériau photovoltaïque est son coefficient d'absorption (α). L'exploitation du spectre d'absorption permet de calculer toutes les transitions que peut subir un électron et ainsi accéder à la distribution des niveaux énergétiques dans le semi-conducteur. Ce coefficient est donc lié à l'énergie du gap en fonction des énergies des photons incidents, d'après les relations établies par Pankove [5] et qui permettent de déterminer la nature des transitions existantes entre les bandes d'énergies.

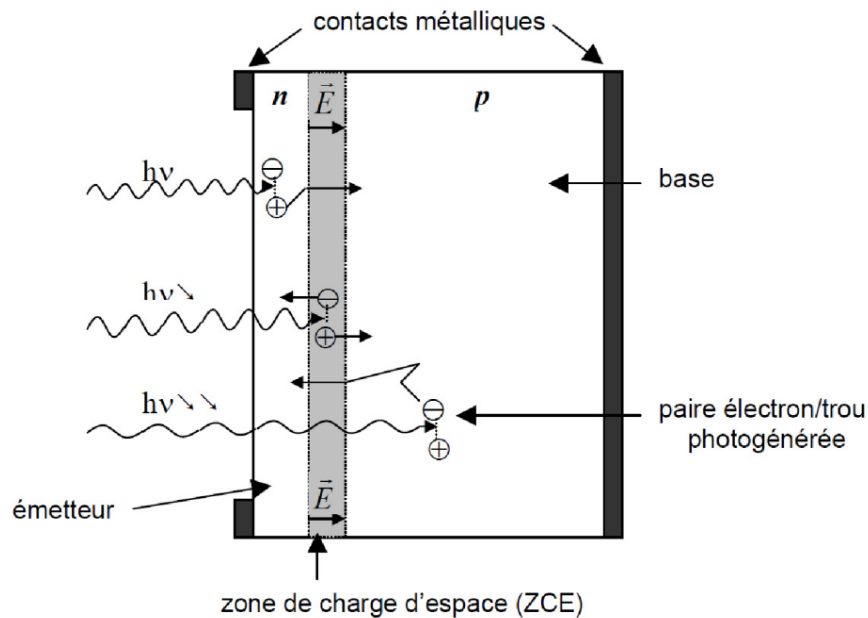


Figure 2 : Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque et illustration des phénomènes de génération et de collecte de porteurs pour différentes longueurs d'onde.

Le spectre solaire s'étend de l'ultra-violet à l'infra-rouge lointain en passant par le domaine visible [6]. Pour absorber un maximum de photons, le domaine de sensibilité du matériau absorbeur doit se trouver dans la partie la plus intense du spectre solaire.

La notion d'Air Masse est la distance parcourue par la lumière à travers l'atmosphère normalisée par la plus petite distance possible (i.e. quand le soleil est au zénith). L'Air Masse donne la réduction de puissance due à la traversée de l'atmosphère. On utilise la notion suivante AM1 quand le soleil est au zénith et AM0 hors atmosphère. Le spectre standard est AM1.5G, correspond à un rayonnement d'environ 1 KW/m^2 (G pour globale car il tient compte à la fois des radiations directe et diffuses). La partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la Terre concerne le domaine du visible (390-780 nm) et du proche infrarouge (figure 3).

III.3. Collecte des porteurs

Les porteurs créés par les photons doivent être collectés et envoyés dans le circuit extérieur. Mais tous ces porteurs n'arrivent pas dans le circuit extérieur, certains sont piégés avant d'y arriver. Les principales causes de disparition des porteurs libres sont les impuretés, les recombinaisons dues aux états d'interface et les courbures de bandes non appropriées. Les états d'interfaces sont constitués par l'ensemble des défauts de la structure du matériau.

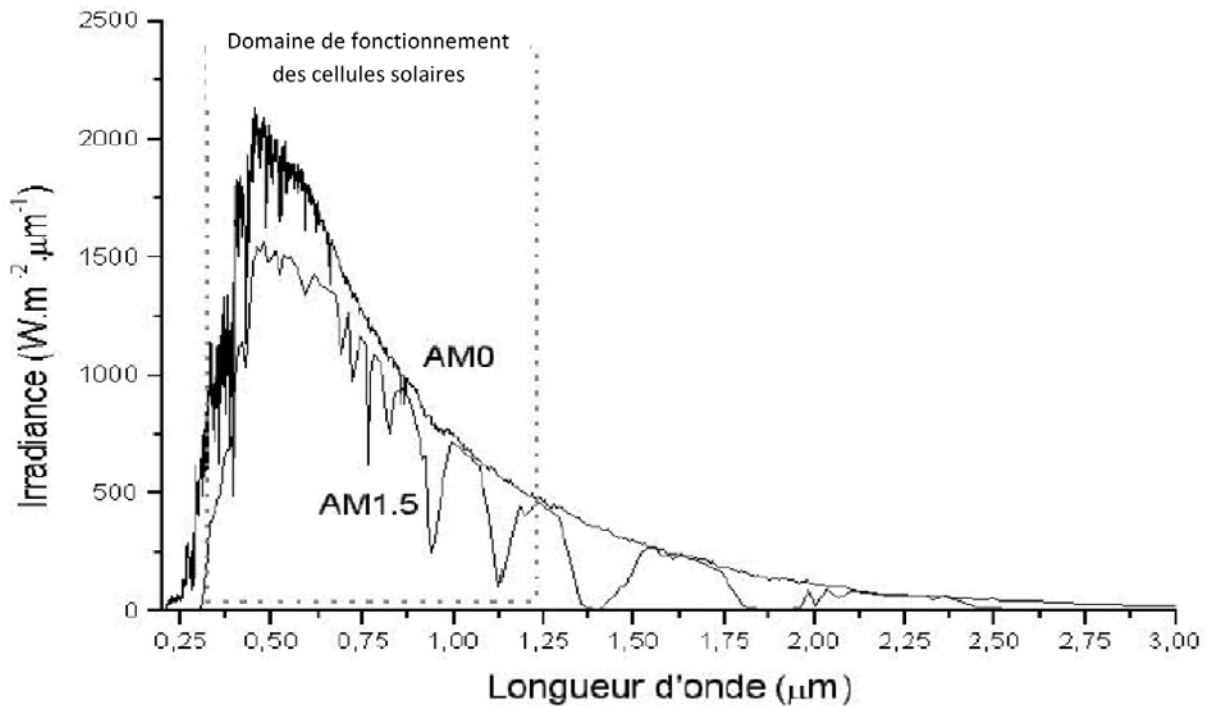


Figure 3 : Spectre solaire hors atmosphère et au niveau de la mer

Ces états d'interface jouent un rôle très important, ils introduisent des niveaux d'énergie permis dans le gap, donc piégeage des porteurs libres et par conséquent apportent une modification des populations dans les bandes permises.

Le piégeage des porteurs libre se traduit par l'augmentation de la résistance série R_s et la diminution de la résistance shunt R_{sh} . La résistance série est formée par la résistance électrique du semiconducteur dans la zone extérieure à la zone de charge d'espace et par la résistance de contact entre le semiconducteur et le métal qui assure le contact électrique avec le circuit extérieur. La résistance shunt est due à des impuretés ou défauts qui court-circuitent le courant entre les deux électrodes. On annule l'effet de la résistance shunt en formant une couche tampon, c'est-à-dire une couche isolante très mince ($<500 \text{ \AA}$) entre les régions p et n de la jonction, ce qui empêche les courts-circuits et, de plus, augmente la largeur de la zone de charge d'espace, d'où une augmentation du nombre de porteurs libres créés et du photocourant de la zone de charge d'espace.

Dans le cas idéal, on suppose que la résistance série R_s est nulle et que la résistance shunt R_{sh} est infinie. Dans le cas réel, le rendement est diminué par l'augmentation de R_s et la diminution de R_{sh} . Le rendement se calcule à partir de la relation :

$$\eta = \frac{P_{\text{maximum}}}{P_{\text{incidente}}} = \frac{V_{co} I_{cc} FF}{P_{\text{incidente}}} \quad (1)$$

Où V_{co} est la tension en circuit-ouvert, I_{cc} est le courant de court-circuit, P_{maximum} est la puissance maximale, $P_{\text{incidente}}$ est la puissance incidente des photons et FF est le facteur de forme. Le FF est donné par :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} \quad (2)$$

La caractéristique $I(V)$ de la cellule à l'obscurité et sous illumination est présentée sur la figure 4. On peut déduire les ordres de grandeur de la résistance série et de la résistance shunt. R_s est l'inverse de la pente de la partie linéaire passant par V_{co} et R_{sh} est l'inverse de la pente de la partie linéaire passant par I_{cc} .

Le phénomène de transport des porteurs à travers une jonction p – n est assuré par deux courants : un courant de dérive qui doit son origine au champ électrique qui règne dans la zone de charge d'espace et le courant de diffusion, de sens contraire, qui provient du gradient de concentration des porteurs tout le long de la jonction. Sans aucune perturbation ou excitation extérieure, chaque courant annule en fait l'autre.

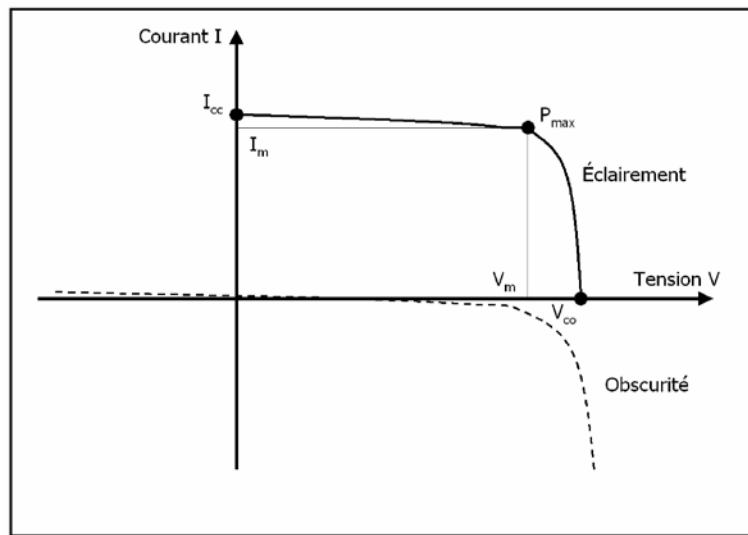


Figure 4 : Caractéristique rectangulaire d'une photopile à l'obscurité et sous illumination.

Sous une polarisation extérieure, la caractéristique $I(V)$ de la jonction est décrite par une solution analytique donnée par Shockley en 1949 [7], connue comme étant l'équation de la diode idéale :

$$J(V) = J_{sat} \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

J_{sat} désigné la densité du courant de saturation qui dépend directement des propriétés des matériaux en questions, c'est-à-dire, des concentrations de porteurs minoritaires n_p et p_n et des coefficients de diffusion des électrons (D_n) et des trous (D_p).

$$J_{sat} = \left(\frac{qD_p}{L_p} P_n + \frac{qD_n}{L_n} n_p \right) \quad (4)$$

Dans le cas d'une jonction idéale, la résistance série R_s et la résistance shunt R_{sh} ne sont pas prises en considération.

Dans le cas réel, l'expression de densité de courant s'écrit :

$$J(V) = J_{sat} \left[\exp\left(\frac{q(V + R_s I)}{nKT}\right) - 1 \right] + \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (5)$$

III.4. Schéma électrique d'une photopile réelle

La figure 5 montre le circuit électrique équivalent d'une cellule réelle. L'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclairage et celui d'un générateur de courant, produisant un courant I_{ph} auquel se soustrait le courant de la diode en polarisation directe, n'est qu'une représentation simplifiée du fonctionnement réel de la cellule.

En plus de la diode réelle, on retrouve bien la résistance série R_s , qui prend en compte la conduction à travers toute la cellule, et la résistance R_{sh} , qui reflète les divers chemins conducteurs à travers la cellule tels que les chemins de court-circuit qu'on appelle shunts.

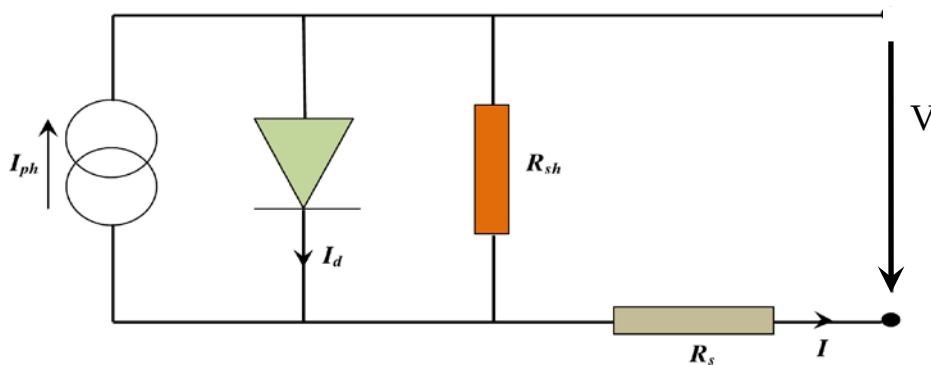


Figure 5 : Schéma électrique équivalent d'une diode réelle.

III.5. Le rendement quantique des matériaux CIGS

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons transmis (à cause de l'absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle alors le rendement quantique interne, IQE (internal quantum efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, EQE (external quantum efficiency) [8]. Le rendement quantique est défini comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\phi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{q} \quad (6)$$

où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, ϕ le flux lumineux incident, q la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph} = hc/\lambda$, h étant la constante de Plank, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde).

Le rapport $J_{cc}(\lambda)/\phi(\lambda)$ est appelé "la réponse spectrale" de la cellule, elle est notée $SR(\lambda)$. Cette dernière représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. Elle est souvent utilisée dans le marché de l'électronique comme caractéristique des photodiodes. EQE peut s'écrire suivant l'expression :

$$EQE = SR(\lambda) \frac{hc}{q\lambda} \quad (7)$$

Le rendement quantique externe tient compte des pertes optiques comme la réflexion ou la transmission à travers la cellule. Il peut être corrigé des pertes optiques pour donner le rendement quantique interne IQE qui tient compte des caractéristiques propres de la cellule (longueur de diffusion, recombinaison en surface et en volume) :

$$IQE = \frac{EQE}{1 - R} \quad (8)$$

A titre indicatif, la figure 6 montre les rendements quantiques externes de photopiles élaborées à partir de CIGS.

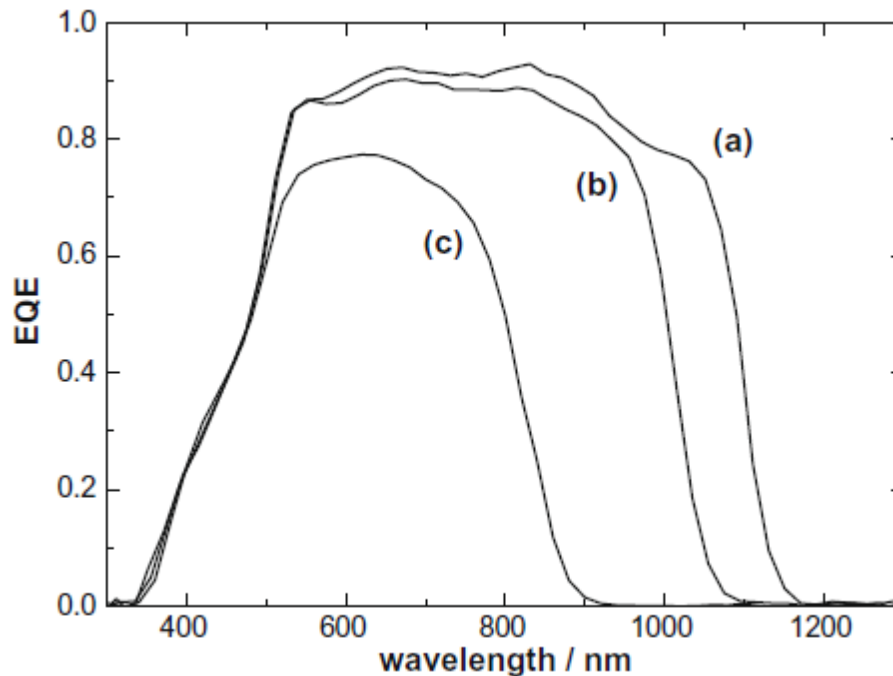


Figure 6 : Le rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour les cellules solaires CIGS en couches minces, pour différente concentration de Ga dans l'alliage, avec $[Ga]/[In+Ga] = (a) 0.18, (b) 0.34, (c) 0.78$ [9].

IV. Les différentes filières photovoltaïques en couches minces

Bien que le rendement de la cellule soit important, la principale exigence de l'industrie reste le faible coût. Donc, une très bonne sélection du matériau et du procédé de sa fabrication est de rigueur. Il s'agit de déterminer le meilleur couple (matériau, technique de croissance) qui assure la réalisation du meilleur rapport coût/rendement. Obtenir de bons rendements de conversion est une étape déjà franchie par les industriels notamment pour le spatial, mais diminuer le prix du watt solaire pour des applications terrestres reste actuellement la première préoccupation des chercheurs qui travaillent dans ce domaine. Une des solutions pour la concrétisation de cet enjeu est le recours aux cellules solaires en couches minces. Cette classe de cellules offre de grandes opportunités, à savoir un minimum de consommation de matière, le dépôt en grande surface et par conséquent une diminution du coût de production. Plusieurs études [10-11] ont prévu que le coût d'industrialisation sera de moins de 1\$ /W_p si les modules photovoltaïques à couches minces sont produits à raison de 10 MW_p/an.

Cependant, plusieurs exigences doivent être bien accomplies : (i) un matériau stable à fort coefficient d'absorption, pour lequel l'épaisseur requise est réduite à quelques micromètres, (ii) une technique de croissance adaptée permettant une croissance à grande échelle et (iii) une bonne reproductibilité.

Dans ce qui suit, nous exposerons les principales filières photovoltaïques utilisées pour la réalisation de cellules solaires en couches minces avant d'aborder la filière sur laquelle nous avons choisi de travailler : les matériaux chalcopyrites Cu(In,Ga)Se_2 .

IV.1. La filière silicium microcristallin/silicium amorphe

Le potentiel des cellules photovoltaïques en couches minces n'est aujourd'hui plus à démontrer. Un rendement maximal de conversion de 21,5% a en effet été obtenu par l'équipe de Zhao [12] sur une cellule de 47 μm d'épaisseur. Ce résultat est proche du rendement de conversion record de 24,7% [13] obtenue avec la même technologie sur des plaques de silicium plus épaisses. D'autres résultats sont venus par la suite confirmer la viabilité de cette voie technologique [14].

Dans un premier temps, la recherche s'est orientée vers la fabrication de cellules photovoltaïques basées sur du silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si}$), avec une taille de grains inférieure à 1 μm , élaborées sur verre. Les rendements de conversion obtenus sont voisins de 10%. Puis les études se sont dirigées, dans un second temps, vers l'utilisation de silicium polycristallin (poly-Si) à larges grains déposé sur des substrats résistants à haute température (graphite ou céramique). Les rendements de conversion sont alors de l'ordre de 15% (16,6% par exemple, pour le procédé Silicon Film développé par la société Astropower [15]). Ces substrats permettent en effet, une plus haute température de dépôt donc une plus grande taille des grains.

Il faut noter dans ce cas que l'utilisation du silicium sous sa forme cristalline en couches minces a relevé un handicap majeur, à savoir son faible coefficient d'absorption optique dû à son gap indirect. Sous cette forme, il ne se prête pas à jouer un rôle concurrentiel. C'est sous sa forme amorphe, que le silicium est généralement utilisé en couches minces. Néanmoins, il faut noter que le silicium cristallin n'a jamais été délaissé. En effet, plusieurs travaux de recherche ont succédé pour surmonter ses handicaps. On cite par exemple les travaux de Redfield [16], Spitzer et al. [17] et Barnett [18] qui se sont basés sur le principe des pièges de la lumière à travers la structure pour compenser la faible absorption optique de

ce dernier. Malheureusement, ces méthodes alourdissent la conception et la réalisation de cellules solaires à faible coût.

Le silicium amorphe (a-Si) a été déposé pour la première fois par Chittik *et al.* en 1969 [19] par décharge de la silane. Ses propriétés optoélectroniques ont été révélées par les travaux de Carlson *et al.* [20] qui ont enregistré un premier rendement de conversion de 2% en 1976. Très rapidement, le rôle bénéfique de l'hydrogène pour améliorer les propriétés photovoltaïques de l'a-Si a été mis en évidence [21]. L'énergie de gap est ainsi modelée par l'intermédiaire de la proportion d'hydrogène incorporé [22]. Dans le même contexte, la réussite de l'incorporation du carbone et du germanium [23-25] a permis l'élaboration des structure tandem qui ont offerts des rendements de conversion de 15,2 % [26].

Les progrès enregistrés de nos jours doivent leur réussite essentiellement aux progrès intensifs effectués sur les techniques de croissances et essentiellement la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui a permis le dépôt de couches de a-Si de haute qualité sur des surfaces qui atteignent 1 m². Par ailleurs, d'autres améliorations ont été réalisées, notamment la gravure par laser qui a conduit au développement de modules photovoltaïques en connectant un ensemble de cellules solaires a-Si [27].

Plusieurs structures ont été étudiées dès la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe, mais la cellule solaire la plus commercialisée est la structure p-i-n soit en une seule, double ou triple jonctions. La plupart des compagnies industrielles commercialisent la cellule à multi-jonctions puisque qu'elle offre un bon rendement de conversion de 8 % avec une bonne stabilité. En petites surfaces (0,25 m²), United Solar a enregistré un rendement de conversion de 13 % [28]. Les structures à triple jonctions montrent une dégradation sous l'effet de la lumière de 10 à 15 %. Les structures tandem affichent une dégradation de 12 à 20 % tandis que pour les structures à une seule jonction la dégradation atteint les 18 à 30 % [29].

IV.2. La filière organique

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en ~~énergie~~ ^{faibles}, de l'ordre de 10⁻⁵ %. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs ~~pourraient~~ ^{dépasser} les 1 % [30], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (0,95 %) [31]. Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^e siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 %

avec les travaux publiés par Shaheen [32], 3,6 % avec ceux de Peumans [33] sous éclairage AM 1,5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de C60 et de phthalocyanine de cuivre [34]. Aujourd'hui, le record au niveau industriel est détenu par la firme *Konarka* avec un rendement qui dépasse les 5 % [35]. L'équipe de Heeger a même obtenu un rendement de 6,7 % avec des cellules de type «Tandem». Cette valeur reste encore très faible si on la compare aux rendements obtenus par les autres technologies. En effet, les cellules organiques peuvent être mises en forme facilement, avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique, afin de fabriquer des cellules à différentes structures (figure 7). Les plus souvent il existe la structure monocouche (jonction Schottky) et la structure bicouche (hétérojonction PN). Les structures monocouches sont formées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) (figure 7(a)), tandis que la structure bicouche est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (figure 7(b)).

De plus, les quantités de matériaux utilisées sont relativement faibles, les films ayant des épaisseurs de 100 nm. L'ingénierie moléculaire permet en outre d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie.

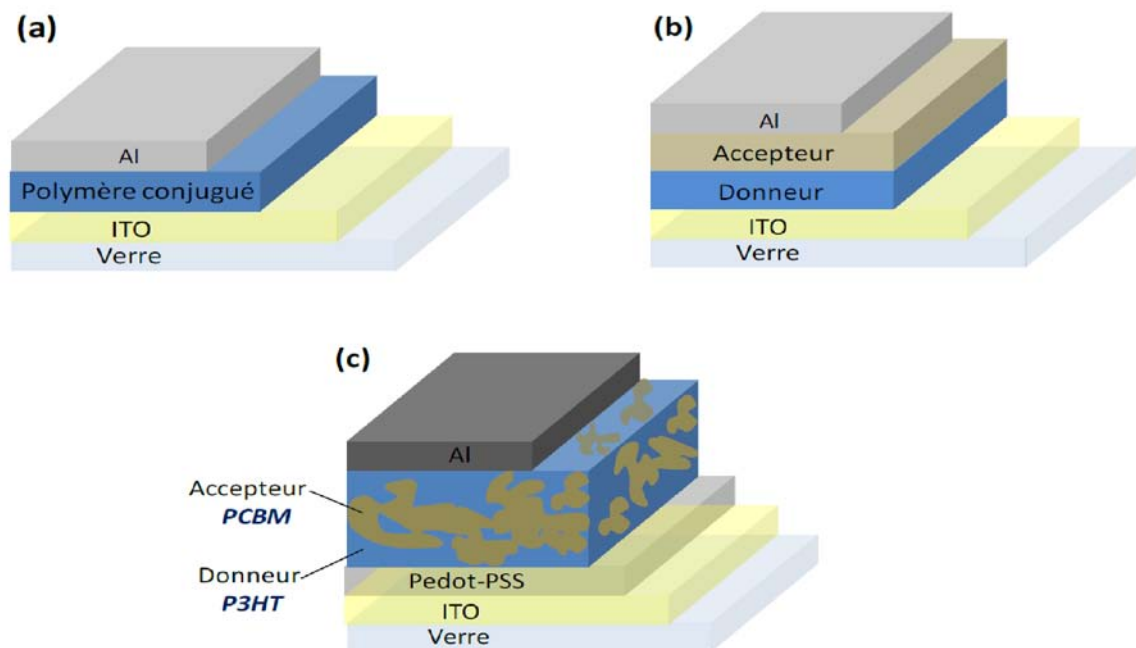


Figure 7 : Structure d'une cellule de type Schottky (a), d'une cellule à hétérojonction PN (b) et d'une cellule à hétérojonction en volume (c).

IV.3. La filière CdTe

Le CdTe est un matériau bien adapté en couche mince pour son utilisation dans la conversion photovoltaïque en raison de ses propriétés [36] :

- Une énergie de gap de 1,45 eV, très bien adaptée au spectre solaire,
- Un gap énergétique direct assurant une grande absorption optique,
- Matériau adapté aux techniques de croissances simples et à faible coût.

Le CdTe est naturellement de type n, sa conversion vers une conductivité p est assurée par un recuit à 400 °C. Cette dernière opération génère plusieurs problèmes d'interdiffusion et d'apparition de défauts à l'interface qui sont des centres de recombinaison pour les porteurs photogénérés [37,38]. Pourtant, le CdTe est doté d'une forte absorption optique qui est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} pour des radiations de longueurs d'onde proches de 800 nm, et pour des raisons purement expérimentales, l'épaisseur déposée est de 3 – 7 μm , sachant que l'épaisseur optimale est de l'ordre de 3 μm . Le rendement de conversion est de l'ordre de 16 % en laboratoire, par contre les modules industriels ont des rendements de l'ordre de 10 %. La figure I-8 illustre la structure type de la cellule solaire à base de CdTe. La jonction est assurée par une couche de CdS. Les meilleurs modules solaires sont industrialisés par *BP Solar*. En 2002, ils affichent des rendements qui dépassent les 10 %.

Pour des raisons environnementales, cette filière est toujours prise avec beaucoup de précaution car l'utilisation du cadmium pour la réalisation de la photopile est toujours la cible de plusieurs critiques. En effet, le Cd est un matériau polluant pour l'environnement.

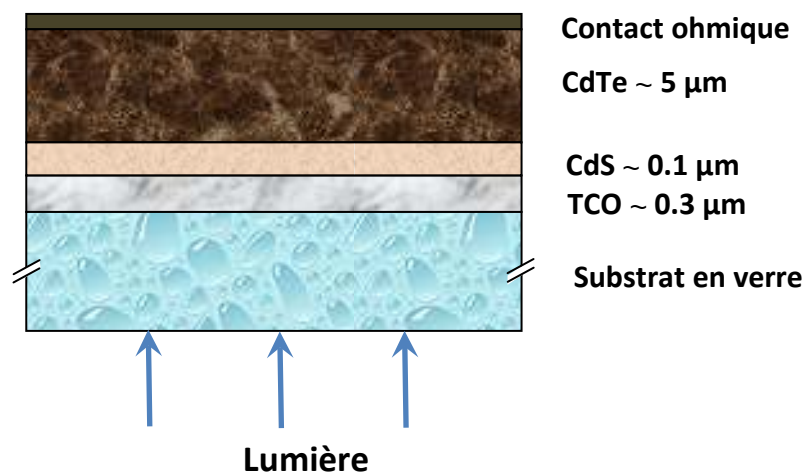


Figure 8 : Structure typique d'une cellule solaire à base de couche active CdTe.

IV.4. La filière chalcopyrite Cu–III–VI₂

La filière chalcopyrite engendre deux avantages essentiels pour la conversion photovoltaïque terrestre car elle répond exactement aux critères définis par cette dernière, à savoir son application en couches minces, sa tenue aux impuretés et sa stabilité à l'éclairement et même à l'effet des rayonnements cosmiques.

Cette filière regroupe deux aspects : la possibilité de faire croître des couches minces polycristallines moins coûteuses et la stabilité des propriétés de conversion. Les points clés de cette filière se résument comme suit :

- Haute efficacité,
- Stabilité meilleure,
- Faible coût,
- Adaptation aux différents procédés de dépôt.

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les rendements enregistrés en laboratoire ont atteint les 20 % [39] alors qu'en module il affiche 13 % [40].

Pour la matière première, l'équivalent de 0,5 à 1 kg par m² de silicium est nécessaire pour réaliser un module photovoltaïque conventionnel, alors que pour le CuInSe₂, la somme de 1,5 à 4 g de cuivre, 3 à 9 g d'indium et 7 à 20 g de sélénium est suffisante pour réaliser l'équivalent du silicium. Cette quantité est inférieure à la quantité de matière nécessaire pour la métallisation dans le cas des modules de silicium.

Les principaux matériaux de cette filière sont le CuInSe₂, CuInS₂, CuGaSe₂ d'énergies de gap respectives 1, 1.5 et 1.7 eV. Contrairement au silicium amorphe, les cellules à base de CIGS ne montrent aucune dégradation sous l'effet de l'exposition continue à la lumière. Pour augmenter la valeur de l'énergie du gap du CuInSe₂, qui reste un peu éloignée de la partie la plus intense du spectre solaire, le gallium a été substitué à l'indium pour modifier l'énergie pour se situer à une énergie de gap entre celle du CuInSe₂ et du CuGaSe₂. On parle ainsi de composés Cu(In,Ga)Se₂ qui sont devenus, de nos jours, les matériaux les plus prometteurs de cette filière.

V. Cellule Photovoltaïque en couches minces à base de CIGS

Les composés Cu(In,Ga)Se_2 sont dotés d'un fort coefficient d'absorption ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ce qui réduit l'épaisseur de toute la cellule à 2 à 4 μm . En plus, il a été montré que l'écart à la stoechiométrie n'altère pas leurs propriétés d'absorption, ce qui rend possible leurs utilisations sous forme de couches minces polycristallines en grandes surfaces et leur obtention à partir de techniques de croissance simples et non sophistiquées contrairement au cas de la croissance cristalline. C'est l'un des critères essentiels du photovoltaïque terrestre.

V.1. Les différentes structures des cellules solaires en couches minces de CIGS

Les performances des cellules solaires dépendent de nombreux paramètres, tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion des porteurs, les états d'interfaces, etc... . Le choix des matériaux constituant les couches et les électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des absorbeurs ayant un coefficient d'absorption élevé. Le rendement de la cellule dépend en outre de la structure élaborée et de la qualité de diverses couches, autrement dit des divers procédés de croissance.

Nous citons dans ce qui suit les différentes structures existantes dans la fabrication des cellules solaires à base de CIGS en couches minces :

V.1.1. La structure substrate classique

La structure de la cellule solaire classique à base d'absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 s'appelle aussi « la structure standard ». Comme le montre la figure 9, la structure substrate est composée de :

- Une électrode métallique arrière en Molybdène déposée sur substrat de verre,
- Une couche absorbante Cu(In,Ga)Se_2 dont l'épaisseur peut varier de 1 à 3 μm ,
- Une couche tampon (CdS , ZnO) d'épaisseur de 10 à 100 nm chacune, assurant respectivement la jonction et l'absence de courts circuit,
- Une fenêtre optique de ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) qui doit combiner deux propriétés essentielles, à savoir la conductivité électrique et la transparence optique.
- Une grille métallique avant 'aluminium-nickel' nécessaire pour la collecte de courant.

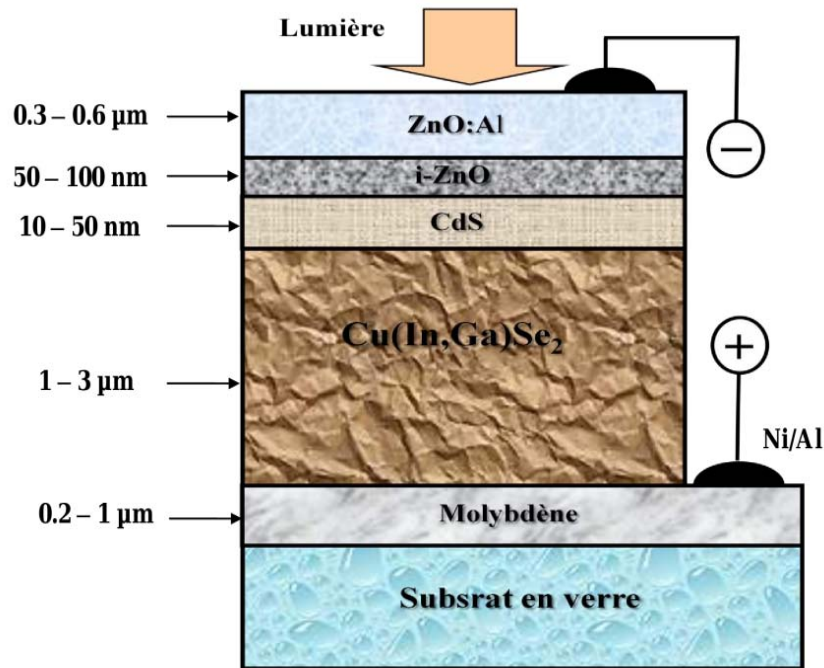


Figure 9 : Structure de la cellule classique à base d'absorbeur Cu(In,Ga)Se_2 .

Outre que les électrodes métalliques (contact ohmique inférieur (Molybdène) et contact ohmique supérieur (Ni/Al)), la cellule photovoltaïque est constituée principalement de trois éléments : une couche absorbante (p-Cu(In,Ga)Se_2), une couche tampon (n-CdS , i-ZnO) et une fenêtre optique ZnO dopé aluminium (ZnO:Al). La déposition de la couche tampon entre l'absorbeur et la fenêtre optique sert à éviter un éventuel court-circuit due à l'interconnexion entre les couches. Elle doit être très fine ($< 0.1 \mu\text{m}$) pour ne pas gêner le passage des porteurs de charge. Elle sert aussi à adapter les bandes d'énergie de l'absorbeur et de la fenêtre optique, pour éviter les discontinuités dues aux différences de gaps des composants et faciliter le passage des porteurs (figure 10).

Par la suite, nous présenterons brièvement les principaux éléments de la cellule photovoltaïque en couches minces à base de CIGS.

a) Couche absorbante

La couche absorbante est de type p et a un fort coefficient d'absorption de l'ordre de 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible. Le gap est par conséquent direct mais avec une valeur optimale de 1,5 eV. Sa conductivité doit être de l'ordre de $1 \text{ à } 10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

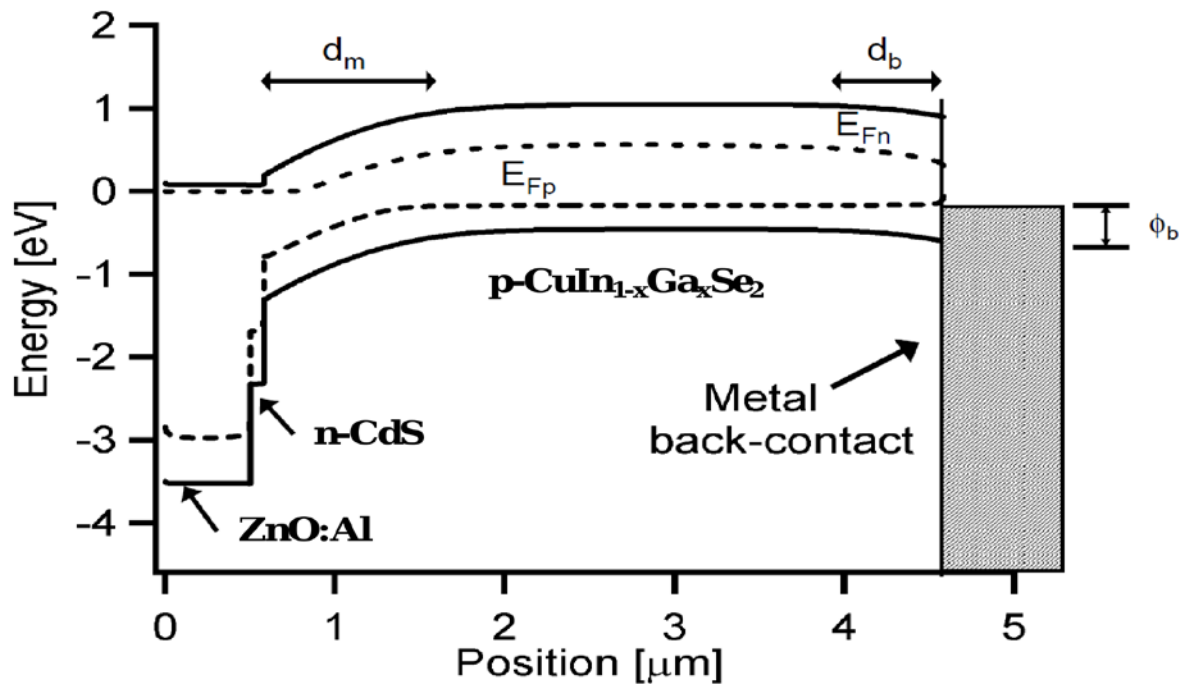


Figure 10 : Structure de bandes d'énergie pour la structure ZnO:Al/n-CdS/p-CuIn_{1-x}Ga_xSe₂/Métal d'une cellule solaire en couches minces.

b) Couche tampon (buffer)

La couche tampon est située entre la couche absorbante et la fenêtre optique. Si un contact couche absorbante/fenêtre optique est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister. En revanche, son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition "souple" entre celle de l'absorbeur et de la fenêtre optique dont la valeur est comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante. De plus, pour éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante de l'ordre de $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$.
- Elle doit être morphologiquement très homogène et compacte pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante.

Le tableau 1 récapitule les principaux matériaux utilisés comme couche tampon et les meilleurs rendements enregistrés. On remarque bien en comparant les différents rendements que la couche tampon de CdS est la plus appropriée. Cependant, le CdS est considéré comme un matériau dangereux et la communauté scientifique évite son utilisation à cause de sa toxicité et ses effets néfastes sur l'environnement.

Parmi les matériaux couches tampons présentés dans ce tableau, seul le matériau ZnS a pu montrer un rendement de conversion de 18,6%, proche de celui du CdS. Néanmoins, d'autres matériaux semiconducteurs ont été largement utilisés. Par exemple, le matériau In_2Se_3 a été utilisé comme couche tampon par G. Gordillo [41], et K. Djessas [42] qui ont énormément contribué à améliorer les performances des hétérojonctions $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$.

c) Fenêtre optique

La fenêtre optique doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80 % et la conductivité supérieure à $10^4 (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

En couche mince, de telles propriétés sont obtenues en utilisant des composés appartenant à la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC) dont les plus usuelles sont: SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) et $\text{ZnO}:\text{Al}$ (ZAO). Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches (écart ou non à la stœchiométrie) et d'un éventuel dopage. Généralement, on dépose une première couche non dopée de ZnO puis une deuxième couche soit du ZnO soit de l'ITO. La couche ZnO (non-conductrice) peut être évitée si l'on dépose une couche tampon plus épaisse.

V.1.2. Structure superstrate

Actuellement au laboratoire les recherches portent plus particulièrement sur la cellule photovoltaïque en couches minces à base de CIGS pour le développement futur de la structure de tels capteurs photovoltaïques plus performants. L'originalité des recherches est basée sur la réalisation d'une cellule solaire à base de CIGS dans la configuration dite "superstrate" (voir le schéma de la figure 11) par opposition à la cellule substrate classique. En effet jusqu'à présent les rendements élevés, comme mentionné précédemment, ont été obtenus sur des cellules standards nécessitant l'utilisation d'une couche tampon intermédiaire contenant du cadmium, élément nocif pour l'environnement. Le rendement de conversion affiché actuellement en laboratoire pour une cellule superstrate classique est de 12.8 % [44].

	E_{Gap} (eV)	Méth. de dépôt	Absorbeur	Résultats des cellules solaires				
				η (%)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Aire (cm ²)
CdS	2,4	CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	19,2	35,5	0,689	78	<1
			CuInS ₂	11,4	21,8	0,729	72	<1
ZnS	3,8	CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	18,6	36,1	0,661	78	<1
			Cu(In,Ga)Se ₂	12,9	33,9	30,2	65	30x30
			Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	14,4	34,2	0,578	73	<1
		IL GAR	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	14,2	35,9	0,559	71	<1
		CBD	CuInS ₂	10,7	25,7	0,679	61	<1
Zn(O,S)	3,0	ALD	Cu(In,Ga)Se ₂	16,0	32,0	0,684	73	<1
ZnSe	2,7	CBD	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	13,6	34,4	0,554	73	<1
			Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	11,7	36,5	6,1	63	20
		MOCVD	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	13,4	34,3	0,551	71	<1
		CBD	CuInS ₂	10,1	23,7	0,713	60	<1
(Zn,In)Se	2,0	PVD	Cu(In,Ga)Se ₂	15,1	30,4	0,652	76	<1
In(OH,S)	2,0-3,7	CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	15,7	35,5	0,594	75	<1
			CuInS ₂	11,4	23,2	0,735	67	<1
			CuInS ₂	9,1	10,7	0,685	62	<1
In₂S₃	2,7	ALD	Cu(In,Ga)Se ₂	16,4	31,5	0,665	78	<1
			Cu(In,Ga)Se ₂	10,8	29,5	24,8	62	module 30 x 30
	2,8	PVD	Cu(In,Ga)Se ₂	8,2	20,0	0,661	62	<1
Sans Couche Tampon		Electrolyse partielle	Cu(In,Ga)Se ₂	15,7	34,6	0,636	72	<1
		IL GAR-i-ZnO	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	14,5	34,9	0,581	71	<1
		i-ZnMgO traité au Zn	Cu(In,Ga)Se ₂	16,2	40,2	0,587	69	<1
		i-ZnMgO non traité	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	12,5	33,2	0,544	69	<1

Tableau 1 : Récapitulatif des principaux matériaux utilisés comme couche tampon et les meilleurs rendements enregistrés [43].

La cellule dans la configuration superstrate est constituée de différentes couches semi-conductrices suivantes : substrat de verre (SLG)/ couche oxyde conductrice et transparente (OTC)/couche tampon (i-ZnO)/absorbeur CIGS/contact arrière. Cette configuration a des avantages par rapport à la configuration substrate classique [45] :

- Elle permet d'éliminer la couche tampon de CdS, c'est d'abord la fenêtre transparente et conductrice jouant le rôle d'émetteur de type n/n+ (le plus souvent constituée par un oxyde: OTC) qui sera déposée sur le substrat de verre, suivie du dépôt de l'absorbeur (de type p) tandis qu'un contact métallique (Ag) sera déposé à l'arrière (figure 11).
- Elle offre une encapsulation plus aisée de la cellule. Le substrat de verre agit non seulement comme un support de la cellule mais aussi comme une partie de l'encapsulation, conduisant à une réduction du coût de module par rapport à ceux des cellules de type substrate.

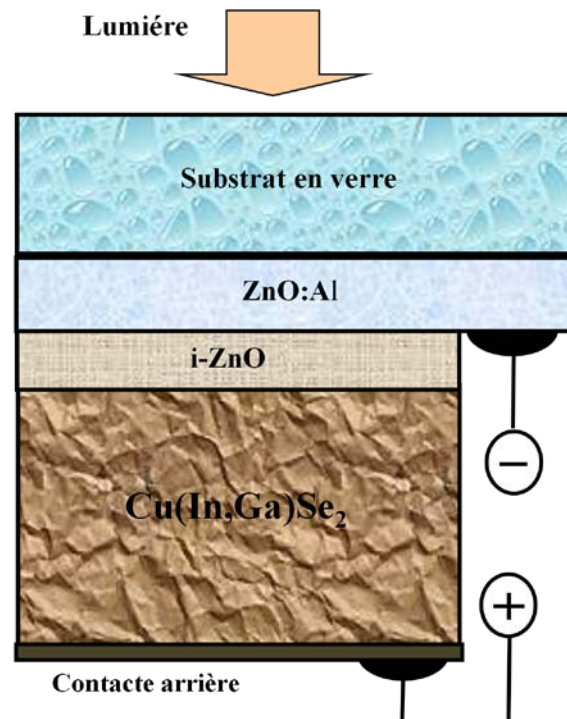


Figure 11 : Structure superstrate de la cellule solaire Verre/ZnO:Al/i-ZnO/Cu(In,Ga)Se₂/Ag en couches minces.

- Elle a un mérite dans la fabrication d'une structure tandem plus avancée, à savoir, les cellules solaires à jonctions multiples, dans lequel il agit comme une cellule supérieure pour la partie courte longueur d'onde du rayonnement solaire.

V.1.3. Cellule bifaciale

Dans le cas de la cellule bifaciale (figure 12), on peut éclairer la cellule des deux faces. Les performances pour un éclairage à partir de la face arrière, sont moins bonnes que celles obtenues en éclairant à travers la face avant. Cette observation a toujours été mentionnée dans la bibliographie et son explication a été donnée par le fait que les porteurs photo-générés par l'éclairage de la face arrière ont des difficultés pour atteindre la jonction.

Le tableau 2 montre les performances des cellules photovoltaïques en couches minces à base de matériaux CIGS : (a) semi-transparente et (b) bifaciale.

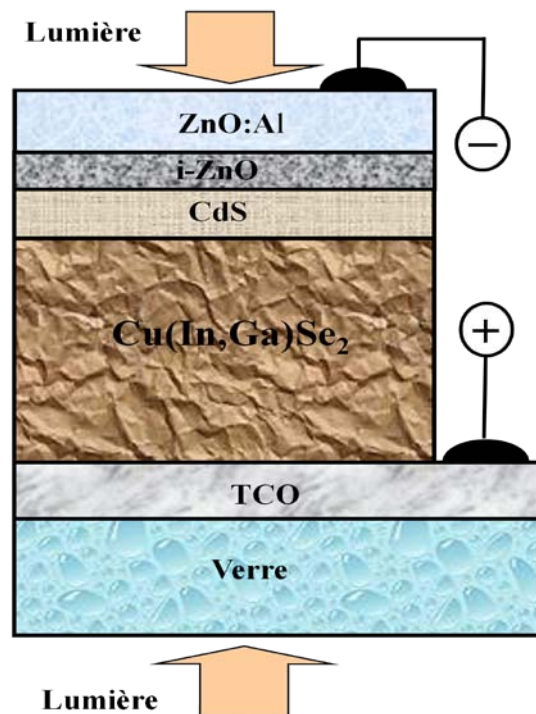


Figure 12 : Cellule solaire bifaciale à base de CIGS en couches minces.

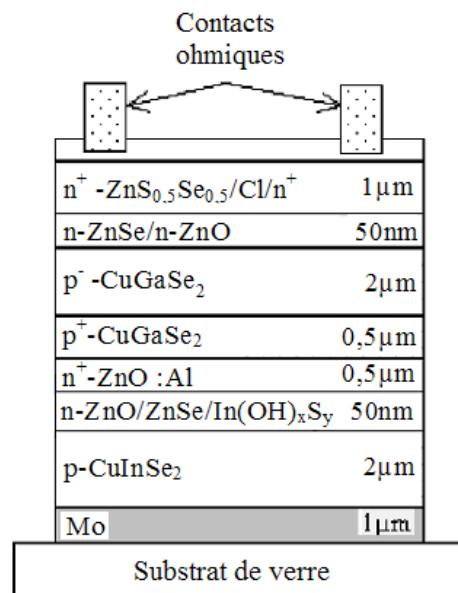
Absorbeur Contact arrière V _{OC} (mV) J _{sc} (mA/cm ²) FF (%) Rendement(%)						
(a)	CIGS	SnO ₂	608	36,1	62,6	13,7
		ITO	682	34,4	68,2	15,2
		ZnO :Al	267	0,45	26,9	0,04
		ITO	564	33,7	51,8	9,6
		Mn/ITO	546	34,5	67,8	12,8
		SnO ₂	528	14,0	44,6	3,3
	CGS	ITO	673	13,4	43,8	4,0
(b)	CIGS	Face illuminée				
		Avant	0,552	36,4	62,6	12,6
		Arrière	0,510	20,3	47,4	4,9

Tableau 2 : Performances des cellules photovoltaïques en couches minces à base de matériaux CIGS : (a) semi-transparente et (b) bifaciale [44].

V.1.4. Cellule tandem

La structure tandem à base CuInSe₂ est formée par plusieurs photopiles, généralement les gaps sont décroissants vers le substrat. Ainsi, en combinant la cellule solaire petit gap ($E_g \approx 1,1$ eV) à base CuInSe₂ (configuration classique) et la cellule grand gap ($E_g \approx 1,7$ eV) à base CuGaSe₂) empilées (figure 13) le rendement théorique pourrait approcher 36 % [46]. Le gap élevé de CuGaSe₂ permet d'augmenter la tension en circuit-ouvert en minimisant la densité de courant ce qui réduit les pertes dans les modules photovoltaïques.

Figure 13 : Cellule tandem à base de CuInSe₂ et CuGaSe₂.



V.2. Cellule superstrate développée par K. Djessas *et al.*

Pour améliorer les performances des cellules solaires photovoltaïques superstrate, le groupe de recherche de K. Djessas [42] a mis au point une nouvelle structure superstrate originale à base de CIGS. La méthode de dépôt choisie pour l'élaboration de l'absorbeur est une méthode originale faible coût basée sur le principe du transport chimique en phase vapeur à court distance CSVT (Close-Spaced Vapor Transport) en réacteur fermé et utilisant l'iode solide comme agent de transport. La couche de Cu(In,Ga)Se_2 est déposée en augmentant la température de source pour réaliser un gradient de dopage à l'intérieur de l'absorbeur. Une meilleure qualité des couches minces est obtenue [47]. Les conditions de dépôt pour l'obtention des couches minces quasi-stœchiométriques de type p ont été déterminées. Cette façon de procéder a permis de mettre en évidence un nouvel effet photovoltaïque dans ces matériaux : en s'affranchissant de la couche de CdS et la remplaçant par une couche de In_2Se_3 [48]. La structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ est déposée en deux étapes, d'abord la déposition de la couche de Cu(In,Ga)Se_2 à température fixe par CSVT sur un substrat de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$, puis la couche In_2Se_3 par CSS (Close-spaced sublimation).

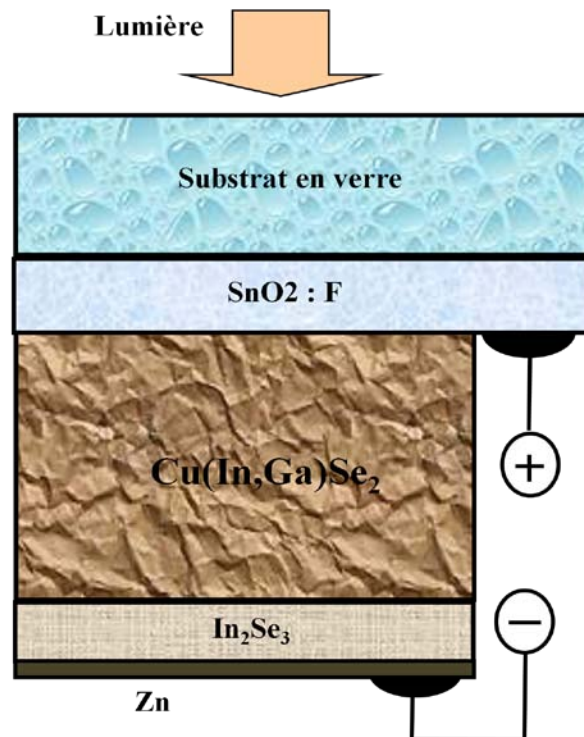


Figure 14 : Structure de la cellule solaire originale $\text{Zn}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ développée par K. Djessas *et al.*

Des études ultérieures ont permis de montrer que l'augmentation de température en cours de dépôt provoquait, dans le matériau, une transition de phase, de telle sorte que la surface de l'absorbeur soit formé du composé In_xSe_y , et peut être même de CuIn_3Se_5 . Ces deux composées étant toujours de type n [42]. Une jonction p-n spontanée est ainsi formée dans l'absorbeur. Un photovoltage de 650 mV est obtenu, avec l'électrode positive sur SnO_2 , quand on éclaire à travers SnO_2 (figure 14).

V.2.1. Localisation de la jonction p-n

La jonction $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est probablement à l'origine du photovoltage mesuré, mais la zone de charge d'espace est, sans aucun doute possible, localisée très près de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (à moins de 1 μm), c'est-à-dire assez loin de la surface (plusieurs μm). Plusieurs études ont été réalisées (X-ray, photo-émission, EBIC), permettant notamment de calculer le diagramme d'énergie de la structure de bande $(\text{In,Se})/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ et de localiser la zone de charge d'espace de la jonction p-n [48]. La figure 15 présente les images EBIC en coupe des cellules photovoltaïques réalisées à partir de la structure $(\text{In,Se})/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ recuite à la température de 200 et 400 °C. La zone de charge d'espace est localiser de façon remarquable et sans discontinuité à l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$ pour les cellules recuites à 200 °C (figure 15(a)). Quand la température de recuit est de 400 °C, elle est localisée dans le volume de l'absorbeur de CIGS près de SnO_2 (figure 15(b)).

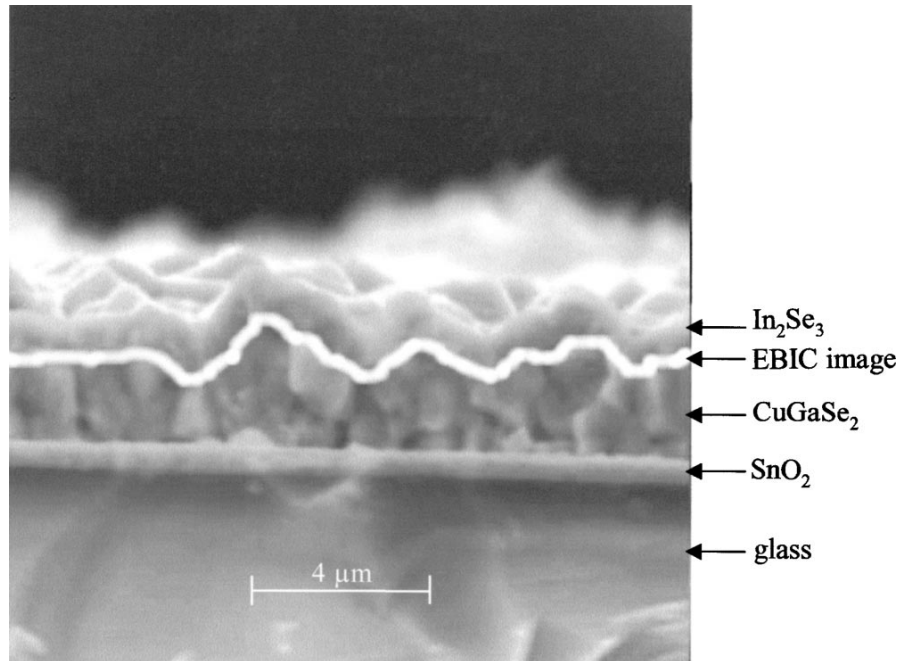
Les images EBIC obtenues (Figure 15) sont typiques d'une zone de charge d'espace graduelle se déplaçant à travers la couche de l'absorbeur CIGS de l'interface du couple de diffusion $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$ vers l'interface $\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}$ selon la température de recuit.

V.2.2. Processus de diffusion de Cu et de In

Grâce à des études SIMS (Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaire), il est indiscutable que l'interdiffusion de Cu et In à travers la jonction $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$ joue un rôle prépondérant dans la formation de la jonction p-n responsable de l'effet photovoltaïque observé et de la formation de la jonction près de $\text{SnO}_2:\text{F}$ [47]. Les profils de concentration SIMS montrent que le cuivre peut diffuser de la couche $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ vers la surface de l' In_2Se_3 et que l'Indium peut diffuser jusqu'à l'électrode $\text{SnO}_2:\text{F}$ [42]. L' In_2Se_3 représente donc un « puit de potentiel » pour le cuivre. Cette hypothèse est confirmée par les profils de concentration de la figure 16. Il y a une évidence de la présence d'une concentration de cuivre appréciable sur la surface In_2Se_3 quand la température de recuit augmente de 200 à 400 °C.

Le cuivre a diffusé de CIGS à In_2Se_3 , contrairement au Galium, qui n'est pratiquement pas présent à la surface de In_2Se_3 [50].

(a)



(b)

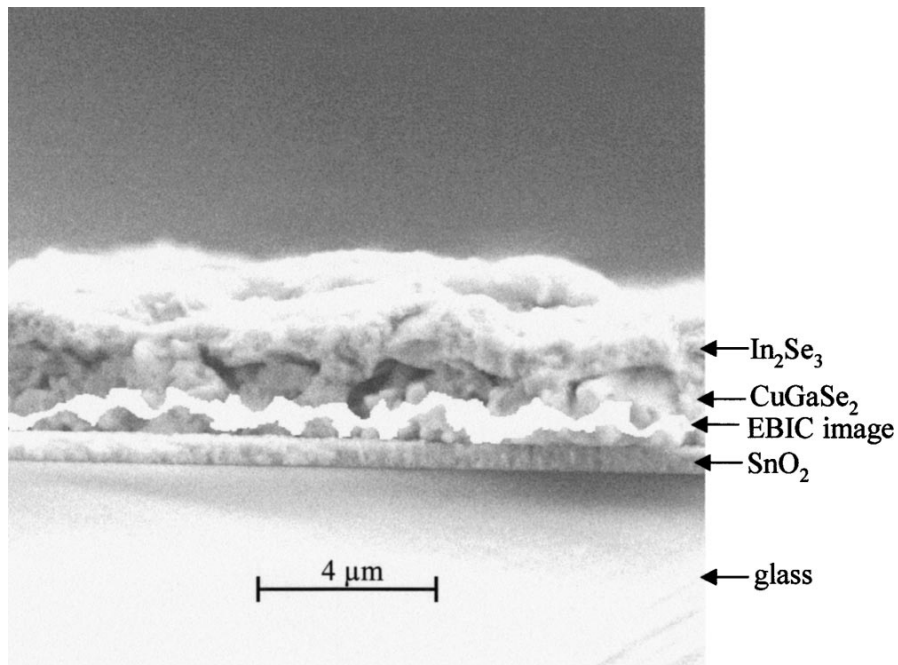


Figure 15 : Image EBIC de la structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ en coupe recuite sous vide pendant 20 minute à : (a) 200 °C et (b) 400 °C.

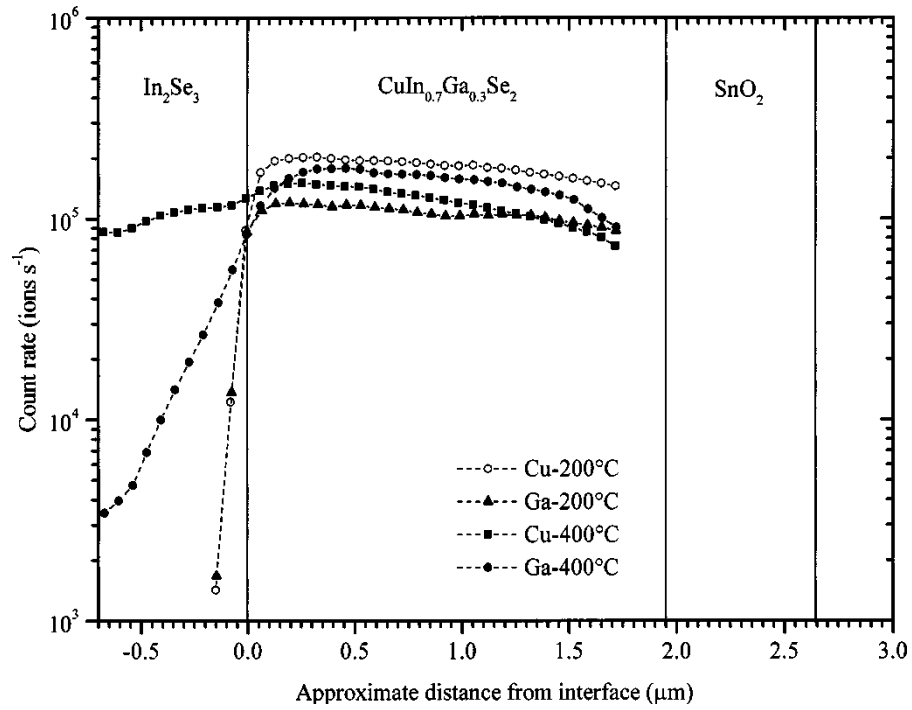


Figure 16 : Profils SIMS de concentration de Cu et de Ga dans une structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ recuit sous vide pendant 20 min à 200 °C et à 400 °C.

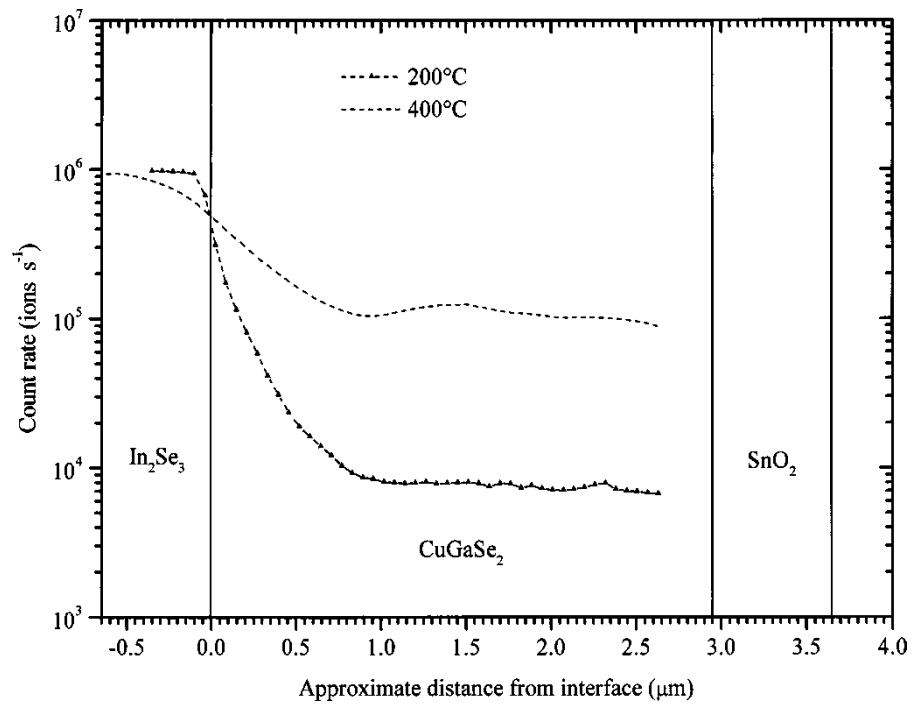


Figure 17 : Profils SIMS de concentration de In dans une structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CGS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ recuite sous vide pendant 20 min à 200 °C et à 400 °C.

La diffusion de l'Indium apparaît clairement dans le couple $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuGaSe}_2$ (figure 17), on peut voir sur cette figure que l'indium est présent dans la couche CuGaSe_2 malgré qu'elle ne contient pas préalablement l'Indium, et son faible niveau de concentration n'est pas négligeable. Lorsque la température augmente, le niveau de concentration de l'Indium dans CuGaSe_2 augmente, ayant pour résultat une amélioration du photovoltage dans la structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuGaSe}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$.

V.2.3. Diagramme de bandes d'énergie

Grace à la procédure expérimentale entreprise et à la technique de caractérisation qui a été effectuée pour interpréter la structure photovoltaïque $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$, la formation de la jonction p-n dans ces structures a été analysée. La zone de charge d'espace, qui été d'abord localisée à l'interface du couple $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$, peut se déplacer vers l'électrode $\text{SnO}_2:\text{F}$ par traitement thermique, sous certaines condition optimales de recuit. Ce déplacement de la zone de charge d'espace affecte de manière significative les performances photovoltaïques de la cellule et ainsi la courbure des bandes d'énergie dans la structure. Les valeurs élevées de photovoltage mesurées dans ces structures sont dépendantes des processus de diffusion du Cuivre et de l'Indium dans la couche de l'absorbeur CIGS. L'inversion trouvée de la conductivité de type p au type n d'une partie de l'absorbeur créant ce qu'on appelle un pseudo-homojonction avec le reste de l'absorbeur de type p. cette création est due à une concentration élevée des défauts complexes ($2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}$) créés dans le volume de CIGS proche de l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$ durant le processus de diffusion, qui peut induire la formation de phase ODC intrinsèques stable de type n.

En particulier, $\text{SnO}_2:\text{F}$ est une simple électrode, si l'absorbeur a une conductivité de type p++ à coté de $\text{SnO}_2:\text{F}$, la jonction supplémentaire créée à l'interface $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CIGS}$ risque de se court-circuiter [47]. La couche $\text{SnO}_2:\text{F}$ peut être remplacée par une autre électrode conductrice et transparente (par exemple, ITO ou Mo déposés sur Verre). La figure 18 donne un exemple des bandes d'énergie de la structure $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CuInSe}_2/\text{In}_2\text{Se}_3$, pour différentes cas possible, (A) p-CuInSe₂/n-ODC (Homojonction), (B) La structure p-CuInSe₂/n-ODC/n-In₂Se₃ (hétérojonction), (C) L'hétéro-structure (n++) $\text{SnO}_2:\text{F}/(\text{p}++)\text{-CuInSe}_2/\text{n-ODC}$ [48].

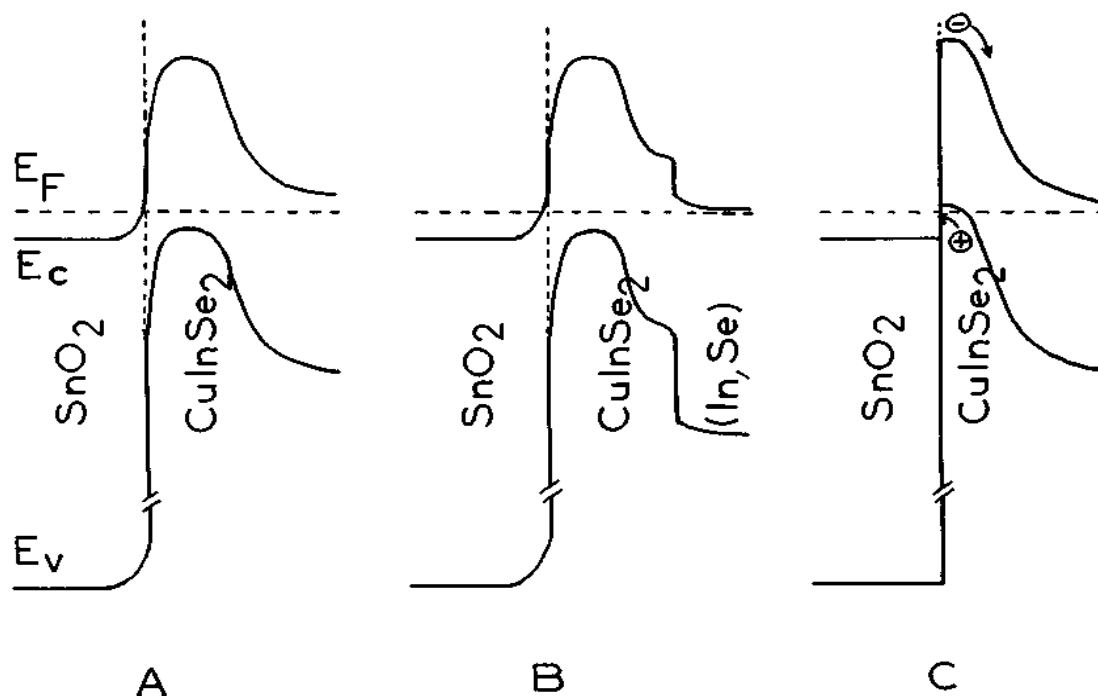


Figure 18 : Profils des bandes d'énergie pour (A) l'omo-jonction p-CuInSe₂/n-ODC, (B) L'hétérojonction p-CuInSe₂/n-ODC/n-In₂Se₃, (C) L'hétéro-structure (n++)SnO₂:F/(p++)-CuInSe₂/n-ODC.

V.3. Stabilité des cellules

Les cellules obtenues à partir des matériaux I-III-VI₂ ont une stabilité remarquable (par rapport au silicium par exemple) lorsqu'on les soumet à des irradiations de particules. Cette stabilité est due à la structure cristallographique et à la morphologie des matériaux I-III-VI₂. Par exemple, le matériau CuInSe₂ est composé d'atomes de sélénium, gros et immobiles, d'indium, plus petits, et surtout de cuivre, mobiles. Ils forment un réseau cristallin irrégulier et instable : les atomes composant le CuInSe₂ n'ont pas tous des places bien définies au sein de la structure cristallographique [51]. En fait, si des défauts apparaissent régulièrement dans la structure cristalline du semi-conducteur, ils sont tous aussi régulièrement réparés grâce au cuivre qui se déplace au hasard dans le solide. Lorsqu'il rencontre une lacune dans le solide, il va s'associer aux atomes déplacés ou manquants de manière à restaurer la fonctionnalité du matériau. C'est un mécanisme d'auto-guérison. Ainsi, il y a peu de dégradation au cours du temps, du moins sur une échelle de quelques dizaines d'années : des photopiles à base CuInSe₂ réalisées par Siemens-Solar et embarquées en satellite sont restées intactes après huit années de fonctionnement dans l'espace. On peut dire que les matériaux de la filière CuInSe₂ sont très prometteurs notamment pour les applications spatiales.

VI. Conclusion

Ce chapitre, partagé en deux parties, nous a permis en premier lieu de présenter un aperçu sur l'histoire de l'énergie photovoltaïque, le principe de base de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, l'exploitation de la caractéristique courant-tension de la cellule pour calculer ses différents paramètres physiques ainsi que les différentes filières photovoltaïques en couches minces.

En second lieu nous avons présenté les différentes structures d'une cellule solaire en couches minces réalisée en laboratoire. Cette étude bibliographique nous a permis de spécifier le semi-conducteur le plus promoteur pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), sous sa forme chalcopyrite. Nous présentons ainsi la nouvelle structure superstrate originale à base de CIGS développée par K. Djessas *et al.*, et le phénomène de la diffusion du Cuivre et de l'Indium qui se produit dans la couche de l'absorbeur CIGS et qui conduit à la formation de la couche ODC (Ordered defects compounds) dans la structure.

Dans le chapitre qui suit, nous décrirons les propriétés fondamentales du matériau CIGS, ainsi que les niveaux énergétiques des défauts situés dans l'énergie du gap des composés CIGS.

Références du Chapitre I

- [1] A.E. Becquerel, Compt. Rend. Acad. Sci. 9 (1839) 145.
- [2] A.E. Becquerel, Compt. Rend. Acad. Sci. 9 (1839) 561.
- [3] D.M. Chapin, C.S. Fuller et G.L. Pearson, Journal of Applied Physics 25 (1954) 676.
- [4] <http://www.epia.org/home.html>.
- [5] J. I. Pankove, Prentice-Hall Inc. Englewood N.J. (1971) 36.
- [6] A. Ricaud – Photopiles solaires « De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés ». Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [7] W.Shockley; Bell System Technical Journal (1949) 435.
- [8] M. Oukachmih, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, (2003) 19.
- [9] S. Jung, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, D. Kim, K. Yoon, Current Applied Physics 10 (2010) 990.
- [10] J. M. Woodcock, H. Schade, H. Maurus, B. Dimmler, J. Springer and A. Ricaud; Proc.14th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, (1997) 857.
- [11] D. E. Carlson; “Low-cost power from thin film photovoltaics” R. H. Williams Eds. Lund University Press, Sweden (1989).
- [12] J. Zhao, A.Wang, S.R.Wenham, Proc. 13th European PV Solar Energy Conference, Nice, France, 1995, pp. 1566-1569.
- [13] J.Zhao, A. Wang and M.A.Green, Proc. 11th Internat. Photovolt. Science and Engineering Conf., Sapporo, Japan, 1999, pp.557.
- [14] G.F. Zheng, A.B. Sproul, S.R. Wenham, Proc. 13th European PV Solar Energy Conference, Nice, France, 1995, pp. 1642-1645.

- [15] A.M. Barnett, D.H. Ford and J.C. Chechis, Proc. 14th European PV Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1997, pp. ppp-1002.
- [16] D. Redfeld; Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Scottsdale (1975) 431.
- [17] M. Spitzer, J. Shewchun, E. S. Vera and J. J. Lotferski; Proc. 14th IEEE Photovoltaic Conf. San Diego (1980) 375.
- [18] A. M. Barnett; Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. ,San Diego (1980) 273.
- [19] R. C. Chittik, J. H. Alexander and H. E. Sterling; I. Electrochem. Soc. 116 (1969) 77.
- [20] D. E. Carlson, C. R. Wronski, A. Triano and R. E. Daniel; Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Baton Rouge (1976) 893.
- [21] M. H. Brodsky, M. A. Frisch, J. F. Ziegler and W. A. Lanfard; Appl. Phys. Lett., 30 (1977) 561.
- [22] P. Zanzucchi, C. R. Wronski and D. E. Carlson; J. Appl. Phys. 48 (1977) 5227.
- [23] Y. Tawada, H. Okamoto and Y. Hamakawa; Appl. Phys. Lett., 39(3) (1981) 237.
- [24] G. Nakamura, K. Sato, T. Ishihara, M. Usui, K. Okaniwa and Y. Yukimoto; J. Non-Cryst. Solids,59-60 (1983) 1111.
- [25] T. Ishihara, S. Terazono, H. Sasaki, K. Kawabata, T. Itagaki, H. Morikawa, M. Deguchi, K. Sato, M. Usui, K. Okaniwa, M. Aiga, M. Otsubo and K. Fujikawa; Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., New Orleans, (1987) 749.
- [26] L. Yang, A. Banerjee, K. Lord and S. Guha; Proc. 2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998) 387.
- [27] J. J. Hanak; “Laser processing technique for fabricating series connected and tandem junction series-connected solar cells into a solar battery” US Patent 4,292,092 (1981).
- [28] W. Luft; Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Las Vegas, 1 (1988) 218.
- [29] Tom Markvart and Luis castañer; “Solar Cells, Materials, Manufacture and operation” Elsevier (2005).

- [30] V.Y. Meritt, IBM Journal of Research and Development 22 (1978) 353.
- [31] C.W. Tang, Applied Physics Letters 48 (1986) 183.
- [32] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, Applied Physics Letters 78 (2001) 841.
- [33] P. Peumans et S.R. Forrest, Applied Physics Letters 79 (2001) 126.
- [34] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, Applied Physics Letters 84 (2004) 3013.
- [35] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 16 (2008) 61.
- [36] K. Zanio, Semiconductors and Semimetals, 13 (1978) 184.
- [37] M. E. Ozsan, D. R Johnson, D. W Lane and K. D Rogers; Proceedings of the 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam (1994) 1600.
- [38] J. S. Lee and H. B. Im; J. Mater. Sci. 21, (1986) 980.
- [39] I. Repin, A.M. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. 16 (2008) 235.
- [40] B. von Roedern, H.S. Ullal, in: Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 161 (2008).
- [41] G. Gordillo and C. Calderón; Solar Energy Materials and Solar Cells 77 (2004) 163.
- [42] K. Djessas, S. Yapi, G. Massé, M. Ibannain, J. L.Gauffier ; J. Appl. Phys. 95 (2004) 4111.
- [43] S. Siebentritt, Solar Energy, 77 (2004) 767.
- [44] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Sol. Energy 77 (2004) 739.
- [45] Shigeru Ikeda n, Ryo Kamai, Sun Min Lee, Tetsuro Yagi, Takashi Harada, Michio Matsumura, Solar Energy Materials & Solar Cells, article in press, 2011.
- [46] H. J. Lewerens and H. Jungblut, Springer, Berlin, (1995).
- [47] G. Masse, K. Djessas, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6985.

- [48] G. Masse, K. Djessas, J. Appl. Phys. 82 (1997) 825.
- [49] K. Djessas, A. Abatchou, G. Masse, J. Appl. Phys. 88 (2000) 5710.
- [50] S.S. Yapi, Thèse de doctorat, Université de Perpignan-France, 2006.
- [51] J. F. Guillemoles, Thin Solid Films, 403-404 (2002) 405.

CHAPITRE II

Propriétés fondamentales des matériaux Cu(In,Ga)Se_2

Chapitre II

Propriétés fondamentales des matériaux Cu(In,Ga)Se_2

I. Introduction

Les recherches actuelles menées sur les composés Cu(In,Ga)(S,Se)_2 révèlent que le matériau Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) est le plus émergeant. En couches minces polycristallines, il est pratiquement incontournable en raison des rendements élevés atteints en laboratoire et de la stabilité remarquable qu'il assure dans le temps. Les matériaux Cu(In,Ga)Se_2 appartiennent à la filière de matériaux chalcopyrites. Cette nomination "chalcopyrite" a été attribuée pour la première fois en 1725 par les chercheurs d'or au CuFeS_2 . Un travail fondamental au sujet de la croissance et de la caractérisation structurale des composés chalcopyrites I-III-VI₂ a été édité par Hahn et al. en 1953 [1]. Le travail postérieur sur les chalcopyrites a été, la plupart du temps, motivé par des applications photoélectriques, des applications en optique non linéaire et en émission dans le visible [2,3].

Le premier matériau étudié de cette filière est le CuInSe_2 . Il a été synthétisé pour la première fois en 1953 par Hahn [1]. Ce n'est qu'en 1974 qu'il a été proposé pour des applications photovoltaïques [4]. C'est dans ces mêmes années 70, qu'un premier examen complet sur ces composés a été donné par Shay et Wernick [5]. Plus tard, Pamplin a édité plusieurs revues au sujet de la thermodynamique des changements de phase [6,7]. Ces travaux étaient presque entièrement consacrés aux monocristaux. Il a été élaboré sous forme de couches minces poly-cristallines comme couche active en 1983. Les premiers rendements obtenus étaient de l'ordre de 10%, enregistrés par la société Boeing Corp, en utilisant le procédé de la co-évaporation à trois creusets [8]. En 1987, la société *Arco Solar* a donné un rendement de 10.1% [9]. Ce n'est qu'à partir de 1990 que la substitution du Gallium par l'Indium a été réalisée, pour former les composés quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) dans le but d'améliorer les rendements de conversion photovoltaïque déjà obtenus. Il a fallu presque dix ans pour que ce résultat soit concrétisé dans la production industrielle des modules solaires. L'année 1998 marque la date du premier module solaire industrialisé à base de Cu(In,Ga)Se_2 [10].

II. Propriétés fondamentales

Pour étudier les matériaux CuInSe_2 et par conséquent les composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, il faut savoir que la substitution du Ga à la place de l'In pour former les composés quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ne change pas de façon dramatique les paramètres du matériau, car le Ga et l'In sont chimiquement très similaires. Cependant, il y a quelques exceptions à cette règle [11].

II.1 Structure cristallographique

Les matériaux I-III-VI₂ cristallisent sous deux formes allotropiques bien connues, la chalcopyrite et la sphalérite. Cette dernière possède une structure cubique à faces centrées de type zinc-blende avec une distribution aléatoire des cations [5]. La première structure, ordonnée et tétragonale, est caractérisée par un arrangement bien ordonné des cations. Chaque atome de sélénium est lié tétraédriquement à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium, chacun d'entre eux étant entouré de quatre atomes de sélénium. Deux plans spécifiques, respectivement de cuivre et d'indium peuvent être ainsi bien identifiés. La sphalérite, à l'opposé, se caractérise par un arrangement aléatoire. Il a été montré expérimentalement que la structure chalcopyrite est plus intéressante pour la conversion photovoltaïque. La structure cristallographique de cette famille de matériaux leur assure une grande stabilité, leur permettant même de résister aux rayonnements cosmiques très élevés de l'espace [12, 13]. Les deux formes allotropiques sont représentées sur la figure 1. La structure du CuInSe_2 est obtenue à partir de la structure cubique zinc blende du matériau II-VI tel que ZnSe en remplaçant les atomes de zinc alternativement par Cu et In. La figure 2 présente la structure chalcopyrite pour l'alliage $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ pour $x = 0.25$ [15].

L'identification de la structure cristallographique est déterminée à travers l'étude de la diffraction des rayons X. Jaffee et al.[14] ont classifié les raies de diffraction en trois groupes :

- (i) Groupe 1 : les raies sont caractérisées par les indices de Miller $(h, k, \ell/2)$ tous pairs ou tous impairs. Cet ensemble de raies est observable pour la chalcopyrite et la sphalérite.
- (ii) Groupe 2 : les indices de Miller correspondants sont de la forme (h, k) pairs et $(\ell/2)$ impair ou l'inverse.

(iii) Groupe 3 : spécifique de la structure chalcopyrite et d'intensité faible. De ce fait, il faut que la quantité de matière étudiée soit assez importante. Les indices de Miller de la forme h pair et (k, ℓ) impairs ou k pair et (h, ℓ) impairs.

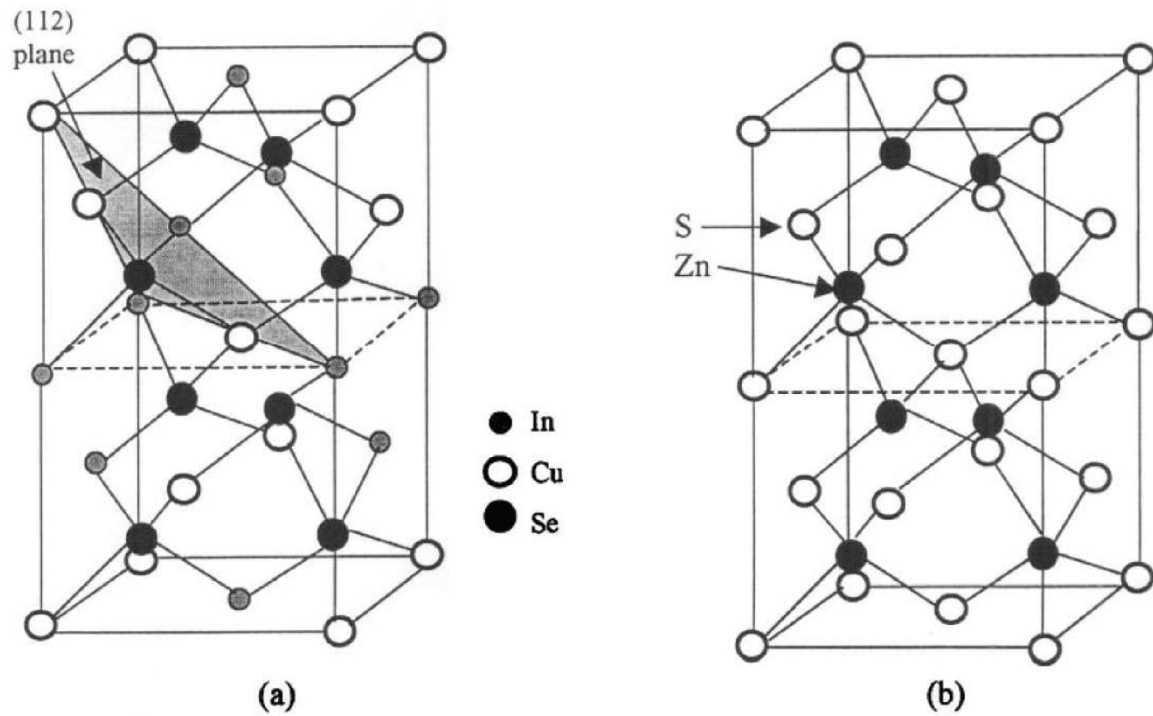


Figure 1 : Structures du cristal : (a) chalcopyrite et (b) zinc blende.

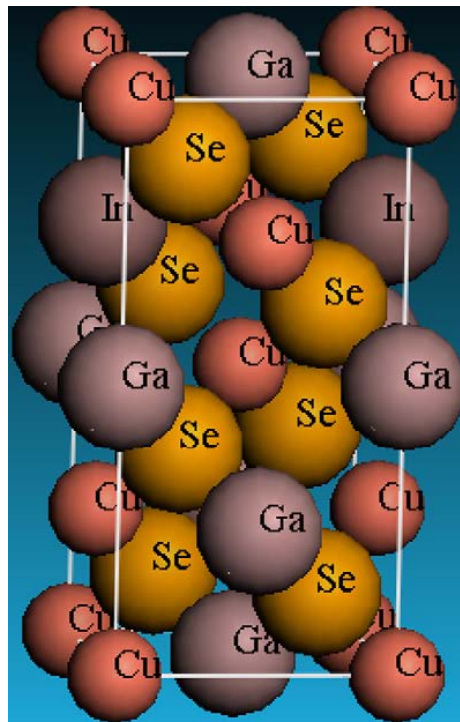
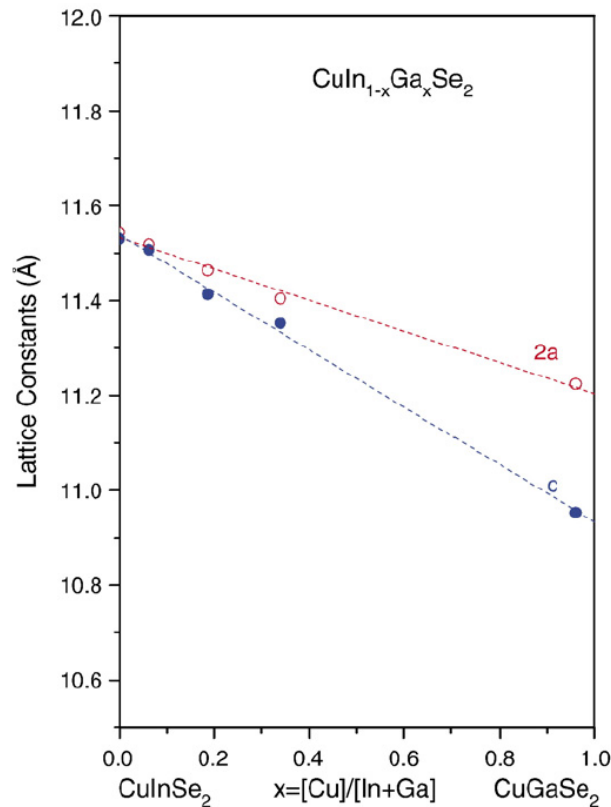


Figure 2 : Structure chalcopyrite du matériau $\text{CuIn}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Se}_2$ [15].

Plusieurs éléments peuvent être incorporés dans le système CuInSe_2 en tant qu'atomes substitutionnels isovalents et non-isovalents. C'est l'un des moyens pour modifier les propriétés électroniques et structurales du matériau en raison des possibilités potentielles de ces éléments supplémentaires. Notamment, on peut modifier la structure électronique de bande, la concentration en porteurs, les réactions chimiques et les mécanismes de croissance. Un des éléments les plus prometteurs à incorporer avec succès au système ternaire CuInSe_2 est le Gallium.

La figure 3 montre les variations des paramètres de maille **a** et **c** des couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, diminuant quasi-linéairement, avec la composition x de Ga, suite à la substitution des atomes plus petits de Ga à la place des atomes d'In [16]. Quand cette quasi-linéarité est respectée, on dit que la loi de Vegard [17] est vérifiée et par conséquent, ces composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ peuvent être assimilés à des solutions solides.

**Figure 3 :** Variation des paramètres de maille $2a$ et c du CIGS en couche mince en fonction de la composition x de Ga.

II.2 Structure de bandes d'énergie

La structure de bandes d'énergie de CuInSe_2 et des composés I-III-VI₂ représentés par la formule ABX_2 , se distingue de celle de ZnSe et des analogues binaires II-VI (formule : CX), par deux points principaux [5]:

- La maille élémentaire a une structure plus complexe avec moins d'éléments de symétrie que ses homologues II-VI, avec en particulier une distorsion des tétraèdres.
- L'intervention des orbitales « d » du cuivre dans les liaisons hybrides avec des états « s » et « p » du sélénium.

Les ternaires chalcopyrites sont donc obtenus en remplaçant le cation X du binaire CX de la structure zinc-blende par les cations A et B. Ceci permet d'associer à chaque ternaire un binaire bien spécifique, l'analogue de CuInSe_2 étant le $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Se}$. La maille primitive dans le matériau chalcopyrite ($c/a = 2$) est deux fois plus grande que celle du matériau zinc-blende puisque alternativement le cuivre et l'indium vont occuper les sites cubiques à faces centrées de la structure zinc-blende. Par conséquent, la première zone de Brillouin de la chalcopyrite est quatre fois plus petite que la première zone de Brillouin de la zinc-blende.

Dans la structure chalcopyrite, les sites des atomes n'ont pratiquement pas changé par rapport aux sites des atomes de la structure zinc-blende. Cependant, Jaffe et Zunger [17] ont calculé la structure électronique de six composés ternaires chalcopyrites: CuInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 et CuAlSe_2 , et ont montré que la structure chalcopyrite diffère de la structure zinc-blende par trois aspects:

- Les deux types de cations permettent d'avoir deux types de liaisons chimiques entre les premiers proches voisins, car l'anion adopte en général une position d'équilibre plus proche d'une paire que de l'autre, d'où deux distances interatomiques différentes ($R_{\text{Cu-Se}} \neq R_{\text{Ga-Se}}$).
- La maille primitive est distordue tétraгонаlement avec un paramètre de distorsion $\eta = c/2a$ différent de l'unité. En général on a un phénomène de compression et $\eta < 1$,
- Le déplacement de l'anion (Se) de sa position idéale ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$).

Ainsi, dans une structure chalcopyrite, les anions ne sont donc pas exactement situés sur les sites tétraédriques mais décalés d'une quantité u . Abrahams et Bernestein [19] ont proposé la relation suivante pour le calcul de la quantité u :

$$u = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(2\eta^2 - 1)^{1/2} \quad (1)$$

Le calcul des distances interatomiques impliquant cette quantité a été appliquée par Garbato et al. [20]. Chaque cation (A et B) possède quatre anions X comme proches voisins et chaque anion a deux cations A et B proches voisins. Ainsi, l'anion X adopte habituellement une position d'équilibre plus proche d'une paire que l'autre d'où $R_{AX} \neq R_{BX}$ avec :

$$R_{AX} = a \left(u^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$R_{BX} = a \left[\left(u - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right]^{1/2} \quad (3)$$

Le modèle de structure établi à partir de cette théorie prévoit trois transitions directes A, B, et C de la bande de valence vers la bande de conduction, provenant de la levée de la dégénérescence dans la bande de valence, due à l'action du champ cristallin (Δ_{cf}) et à l'interaction spin-orbite (Δ_{so}) (figure 4) [21].

Une étude de CuInSe_2 faite par électroréflectance [5] avait prévu l'existence de ces trois niveaux et certaines valeurs des énergies de transition ont été obtenues. Une première transition directe permise (A et B) correspond à E_g variant de 0,98 à 1,04 eV. Dans plusieurs articles et notamment [22], il a été fait mention de la seconde transition (C) à des énergies plus élevées, entre 1,17 et 1,22 eV. Ces valeurs correspondent à $\Delta_{so} = 0,233 \text{ eV}$ et $\Delta_{cf} = 0,06 \text{ eV}$. La valeur de Δ_{cf} est faible, car la compression tétragonale ($2-c/a$) est également faible.

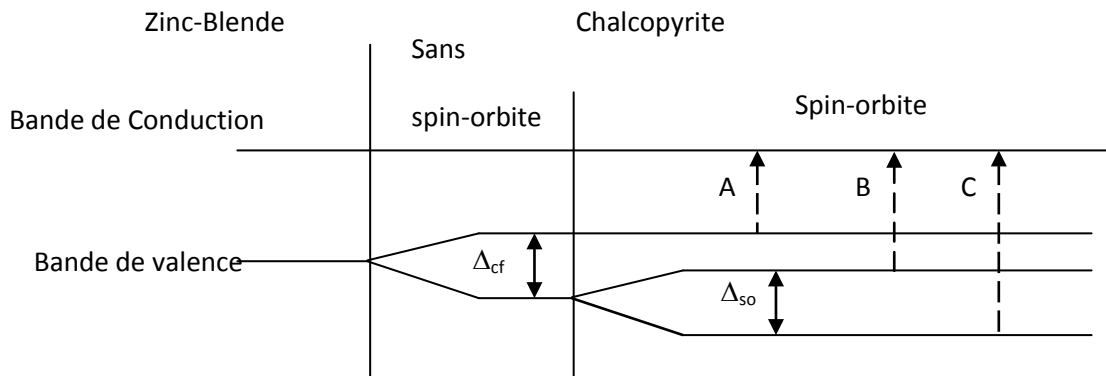


Figure 4 : Structure de bandes d'un composé ternaire I-III-VI₂ de structure chalcopyrite.

Les matériaux $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ présentent tous un gap énergétique direct, dont la valeur est modifiée par la proportion de gallium dans le composé. L'ajout de gallium a permis de surmonter l'handicap de la faiblesse de l'énergie de gap du CuInSe_2 qui limite son absorption optique. Le schéma de la figure 5 montre la dépendance en composition des énergies de transition dues à la première bande interdite directe dans l'alliage $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ [23]. Cette variation est stipulée linéaire.

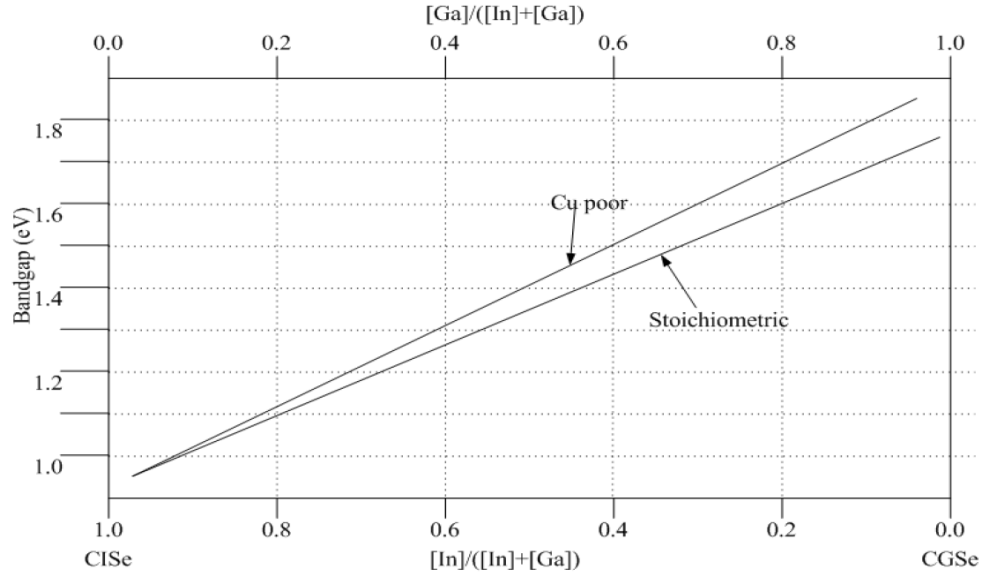


Figure 5 : Dépendance en composition des énergies de transition dues à la première bande interdite directe dans l'alliage $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$.

La bande interdite du CIGS est influencée par le taux de concentration $[\text{Ga}]/[\text{In}]$ mais aussi par la teneur en Cu. Des mesures effectuées de l'énergie de la bande interdite du CuInSe_2 ont montré une valeur autour de 1.01 eV à la température ambiante. La largeur de la bande interdite du CuGaSe_2 (CGS) est approximativement de 1.65 eV [24]. Ainsi, la bande interdite du CIGS peut varier entre les valeurs de ces deux composés. La dépendance de l'énergie de la bande interdite du CIGS en fonction de la concentration est donnée par [24,25]:

$$E_g^{\text{CIGS}}(x) = (1-x)E_g^{\text{CIS}} + xE_g^{\text{CGS}} - b(1-x) \quad (4)$$

soit :

$$E_g^{\text{CIGS}}[\text{eV}] \approx 1.01(1-x) + 1.65x - 0.15x(1-x) \quad (5)$$

où $x = [\text{Ga}]/[\text{Ga}+\text{In}]$, représente la teneur en Gallium du CIGS et b un facteur de désordre compris entre 0.15 et 0.24 eV.

Dans la littérature, on retrouve les valeurs des différentes énergies de gap pour les composés Cu(In,Ga)(S,Se)_2 , qui sont résumées dans le tableau 1.

Composé	Energie de gap (eV)
CuInSe_2	1,04
CuGaSe_2	1,68
CuInS_2	1,53
CuGaS_2	2,76
$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$	1,0 – 1,7
$\text{CuIn(S}_x\text{Se}_{1-x})_2$	1,0 – 1,5

Tableau 1 : Energies de gap des composés Cu(In,Ga)(S,Se)_2 [26].

II.3 Diagrammes compositionnels

II.3.1 Le Système ternaire Cu-In-Se

D'après les travaux effectués par plusieurs auteurs [27,28], un composé formé de N éléments possède $(N-1)$ types d'écarts à la stœchiométrie; ainsi un composé ternaire ABX_2 est considéré comme un pseudo-binaire, résultant du mélange de deux composés A_2X et B_2X_3 , le segment joignant ces deux binaires étant la ligne d'attache. Sur le diagramme compositionnel ternaire du système Cu-In-Se (figure 6), un matériau représenté par un point sur la ligne d'attache peut être considéré comme un alliage de $(\text{Cu}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$; le CuInSe_2 stœchiométrique correspond au cas où $x=0,5$.

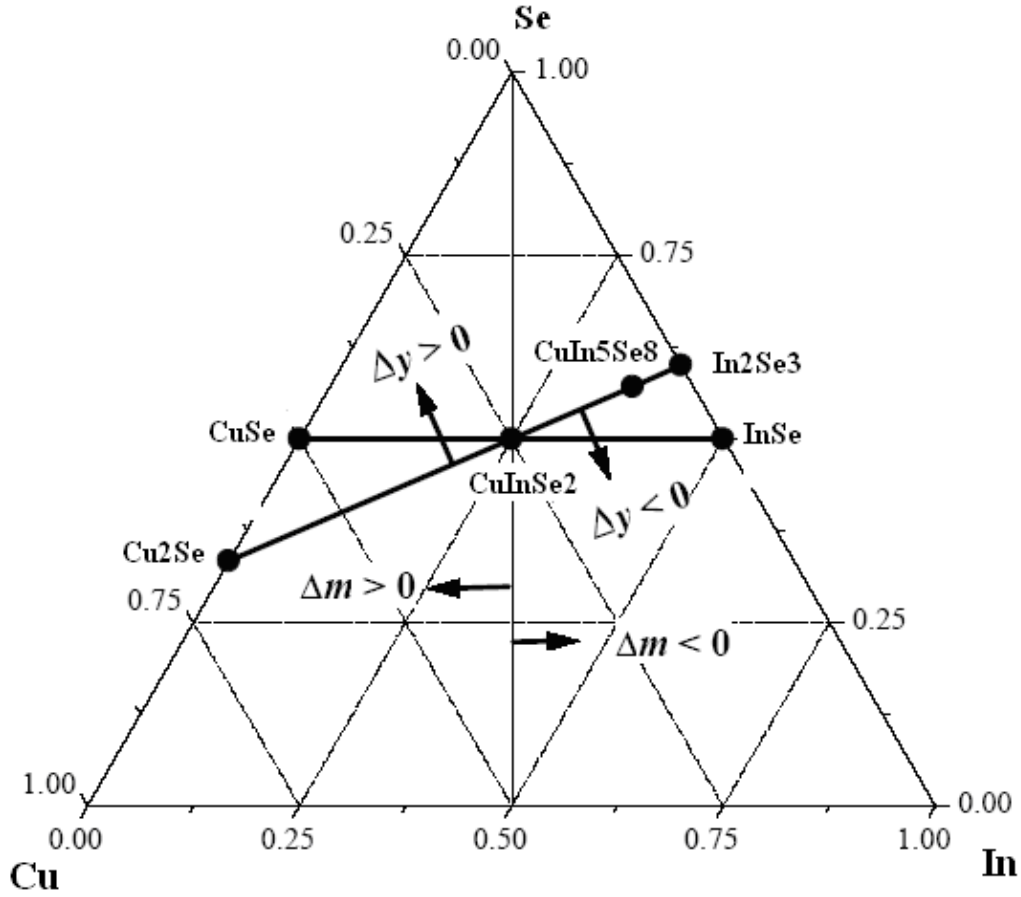


Figure 6 : Diagramme compositionnel ternaire du système Cu-In-Se.

Groenik et Janse [29] ont défini un écart à la molécularité Δm et un écart à la stœchiométrie Δy tels que:

1- L'écart à la molécularité Δm n'implique aucun écart au degré d'oxydation de référence des espèces (dans un modèle ionique, celui-ci est fixé à 1 pour Cu, à 3 pour In et à 2 pour Se) et est relié aux solutions solides de binaires.

$$\Delta m = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1 \quad (6)$$

2- L'écart à la stœchiométrie Δy implique un écart à la règle des quatre électrons par site et à un excès ou un déficit d'électrons pour former les liaisons tétraédriques. Cela s'exprime en considérant un excès (ou un déficit) de l'un des trois éléments par rapport à la ligne pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$.

$$\Delta y = \frac{2[\text{Se}]}{[\text{Cu}] + 3[\text{In}]} - 1 \quad (7)$$

où $[\text{Cu}]$, $[\text{In}]$ et $[\text{Se}]$ sont respectivement les concentrations totales en atomes Cu, In et Se. Δm divise le triangle en deux parties, une région où la composition est riche en cuivre correspondant à $\Delta m > 0$, et une autre où $\Delta m < 0$ qui correspond à la région pauvre en cuivre. L'écart à la stœchiométrie Δy décrit l'écart compositionnel de la pseudo ligne binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ et permet de déterminer s'il y a un excès ($\Delta y > 0$) ou un déficit ($\Delta y < 0$) des anions par rapport aux cations.

Comme il a été montré par Binsma [30], le changement de Δm le long de la pseudo-ligne $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ ($\Delta y = 0$) joue un rôle important en fixant l'excès ou le déficit chimique des états du composé. Toutefois, il ne change pas le type de conductivité. C'est plutôt Δy qui reflète les propriétés électroniques des Cu-chalcopyrites ainsi que le type de conductivité. En d'autres termes, les propriétés électroniques des Cu-chalcopyrites telles que le type de conductivité, la concentration des porteurs et la mobilité sont principalement déterminés par les défauts intrinsèques. Le type de conductivité est associé à un écart à la règle des quatre électrons par site et à un excès ou un déficit d'électrons pour former les liaisons tétraédriques. Cela s'exprime en considérant un excès (ou un déficit) de l'un des trois éléments par rapport à la ligne pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$.

II.3.2 Le Système ternaire Cu-(In+Ga)-Se

De la même façon, ces propriétés s'appliquent à un alliage quaternaire assimilé à une solution solide de type Cu(In,Ga)Se_2 . Ainsi, un composé ternaire A(B+C)X_2 est considéré comme un pseudo-binaire, résultant du mélange de deux composés A_2X et $(\text{B+C})_2\text{X}_3$. D'après les travaux de Choi et al. [16], le composé Cu(In,Ga)Se_2 représenté par un point sur la ligne d'attache peut être considéré comme un alliage $(\text{Cu}_2\text{Se})_x((\text{In+Ga})_2\text{Se}_3)_{1-x}$ et il est stœchiométrique dans le cas où le rapport $(\text{Cu}/(\text{In+Ga}))=1$. Un diagramme compositionnel ternaire du système Cu-(In+Ga)-Se a été donné à partir des compositions de couches minces Cu(In,Ga)Se_2 élaborées par MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) (figure 7) [16].

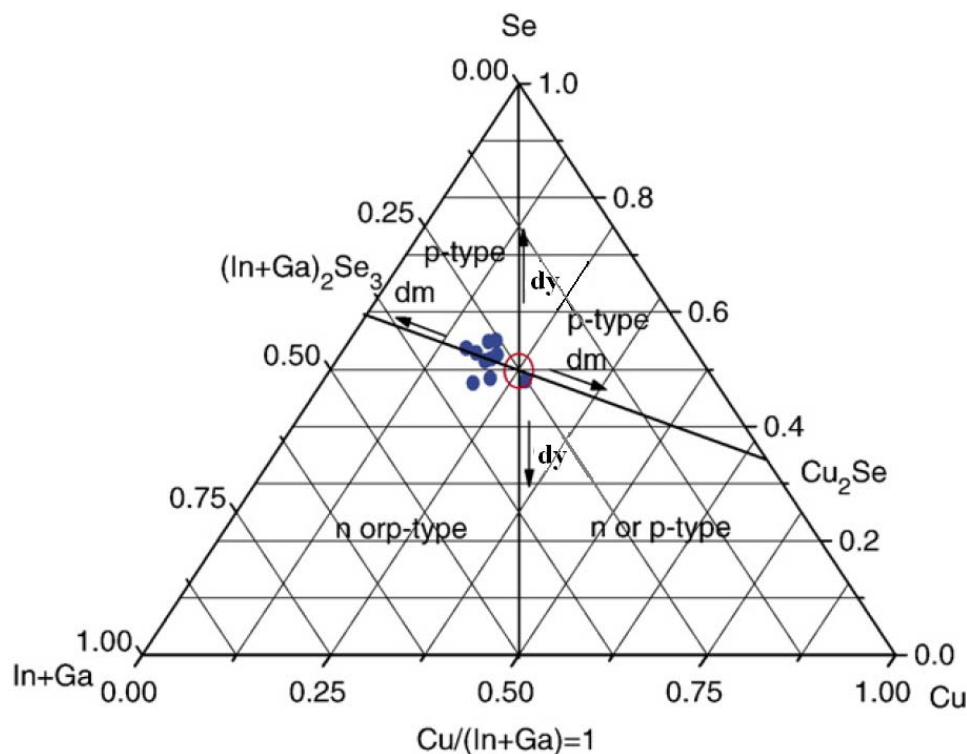


Figure 7 : Diagramme compositionnel ternaire du système $\text{Cu}-(\text{In+Ga})-\text{Se}$.

II.4. Diagramme de phase

Les diagrammes de phases du système ternaire (Cu-In-Se) ont été étudiés par nombreux auteurs. Mais l'attention a été orientée vers le diagramme de phase des composés binaires Cu_2Se et In_2Se_3 développé par Stanbery [31], car il y a un intérêt particulier sur les phases existantes à la température ambiante le long de la ligne d'attache $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$. La phase d'équilibre peut être discutée en termes de température et de composition. Le diagramme qui illustre la relation température-composition le long de la ligne pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ est représenté par la figure 8 [31]. Lorsque la température induit des changements de compositions, cela mène à un désordre de l'arrangement des cations, les variations de la composition causant la formation de phases secondaires. La phase chalcopyrite du matériau CuInSe_2 ($\alpha\text{-CuInSe}_2$) existe pour des concentrations atomiques de Cu comprises entre (24 et 24,5) % à la température ambiante (et aux températures situées au dessus de 780 °C). Ainsi, le composé stoechiométrique CuInSe_2 à l'équilibre est une mixture d'une forte déficience en Cuivre des deux phases $\alpha\text{-CIS}$ et Cu_2Se . Le CIS riche en Cuivre est toujours une mixture de ces deux phases. Par contre, dans le cas du CIS déficient en cuivre, d'autres phases existent et suivant l'estimation de Stanbery [31], on retrouve les phases : $\beta\text{-CIS}$ ($\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$ et CuIn_3Se_5) $\gamma\text{-CIS}$ (CuIn_5Se_8) et enfin In_2Se_3 . La phase $\beta\text{-CIS}$ est appelée aussi quelques fois 'Ordered Vacancy Compound' (OVC) ou 'Ordered Defect compound' (ODC).

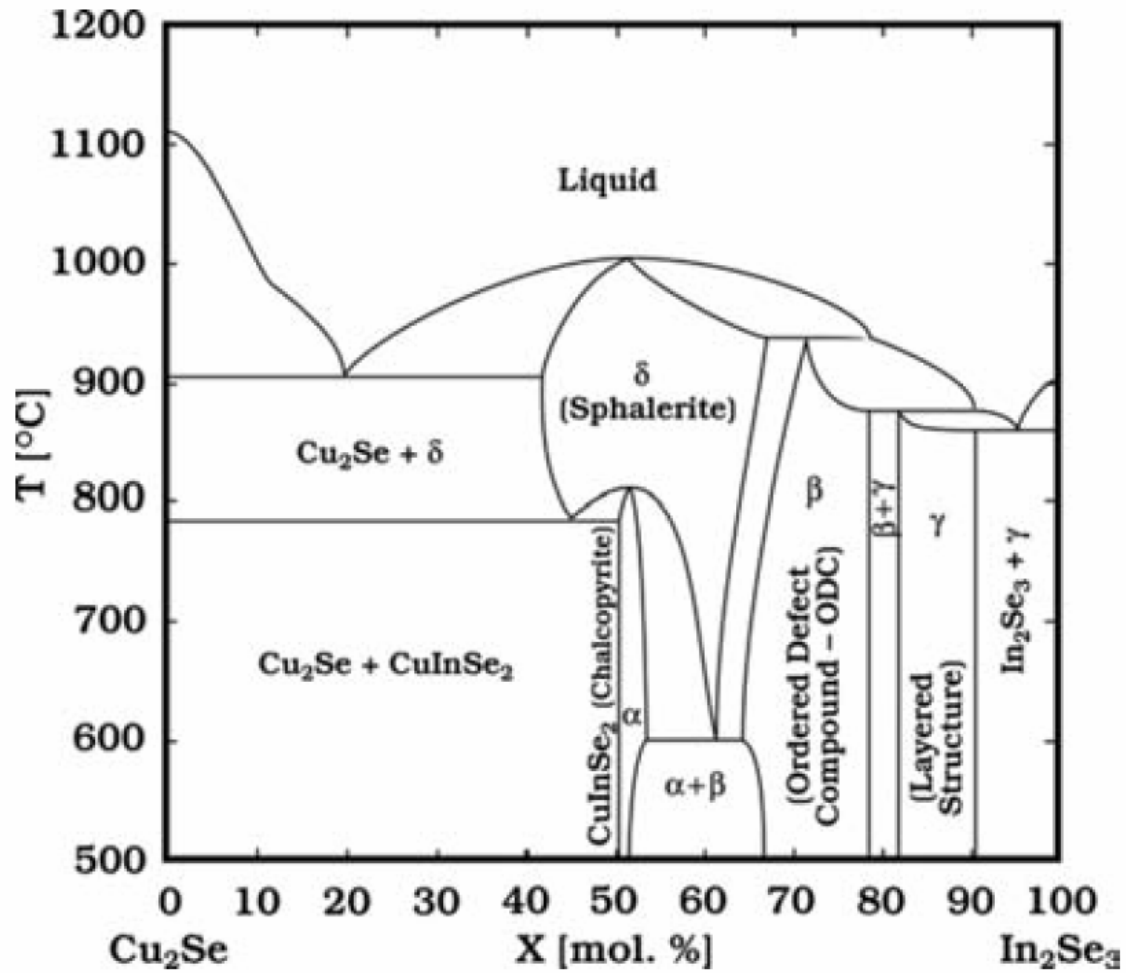


Figure 8 : Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$
du système Cu-In-Se.

II.5 Propriétés optiques

Une absorption maximale de la lumière sur tout le spectre solaire est l'une des propriétés les plus importantes que doit posséder un absorbeur. Avec un coefficient d'absorption optique α compris entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} , les chalcopyrites CuInSe_2 , CuGaSe_2 et leurs alliages en couches minces peuvent être utilisés comme de bons absorbeurs pour réaliser des cellules solaires et par conséquent obtenir des rendements élevés avec une épaisseur de 2 à 3 μm . Ce coefficient d'absorption a été calculé à partir de l'équation [32]:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d} \right) \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \left[\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (8)$$

où d est l'épaisseur, T est la transmittance, $R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2}$ est le coefficient de réflexion et n_R est l'indice de réfraction, il est égale à 2.8 pour la CuInSe_2 [33].

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du gap et aux énergies des photons incidents, selon les relations établies par Pankove [34] qui permettent de déterminer la nature des transitions qui peuvent exister entre les bandes d'énergie, suivant une loi en puissance de la forme :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^\beta \quad (9)$$

où E_g est l'énergie de la bande interdite. A est une constante, h la constante de Planck, et $\beta = 1/2, 3/2$ et 2 , respectivement pour une transition directe permise, une transition directe interdite et une transition indirecte permise. Dans le cas des composés ternaires et quaternaires (CIS et CIGS), $\beta = 1/2$. La valeur du gap peut être obtenue en extrapolant la partie linéaire de l'expression :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (10)$$

La figure 9 montre les coefficients d'absorption des matériaux photovoltaïques Cu(In,Ga)Se_2 et CdTe [35].

Par ailleurs, Tuttle et al. [36] ont montré qu'à l'instar des propriétés électriques, les propriétés optiques des matériaux Cu-III-VI_2 sont influencées par les écarts à la stœchiométrie. La figure 10 montre l'évolution du coefficient d'absorption du CuInSe_2 en fonction des écarts à la stœchiométrie [36].

La figure 11 présente la variation du coefficient d'absorption des couches minces CIGS en fonction de l'énergie des photons incidents pour différentes compositions $[\text{Ga}]/[\text{Ga} + \text{In}]$ [37]. Le tableau 2 récapitule les différentes valeurs de l'énergie du gap pour les matériaux Cu-III-VI_2 ainsi que les rendements de conversion affichés à ce jour.

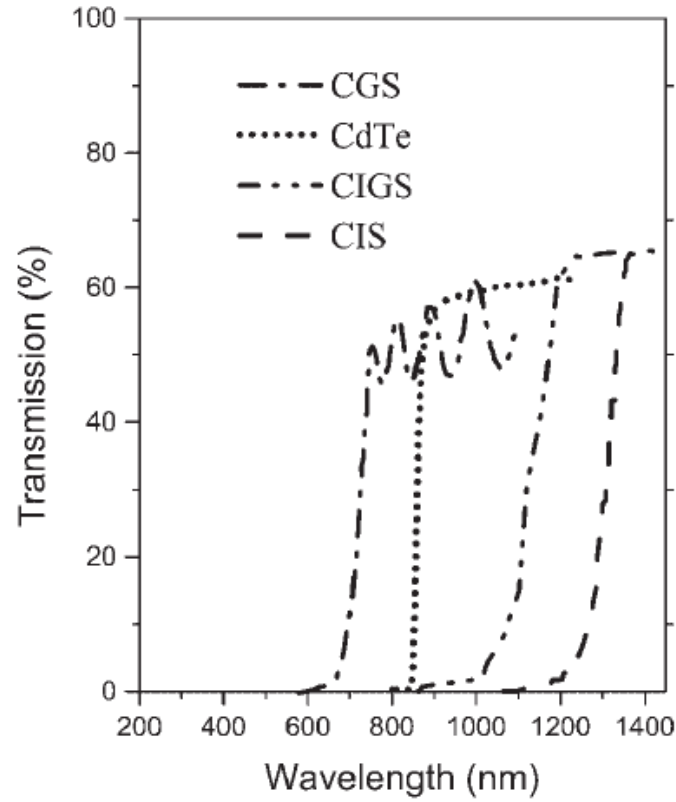


Figure 9 : Transmissions optiques des différents absorbeurs [34].

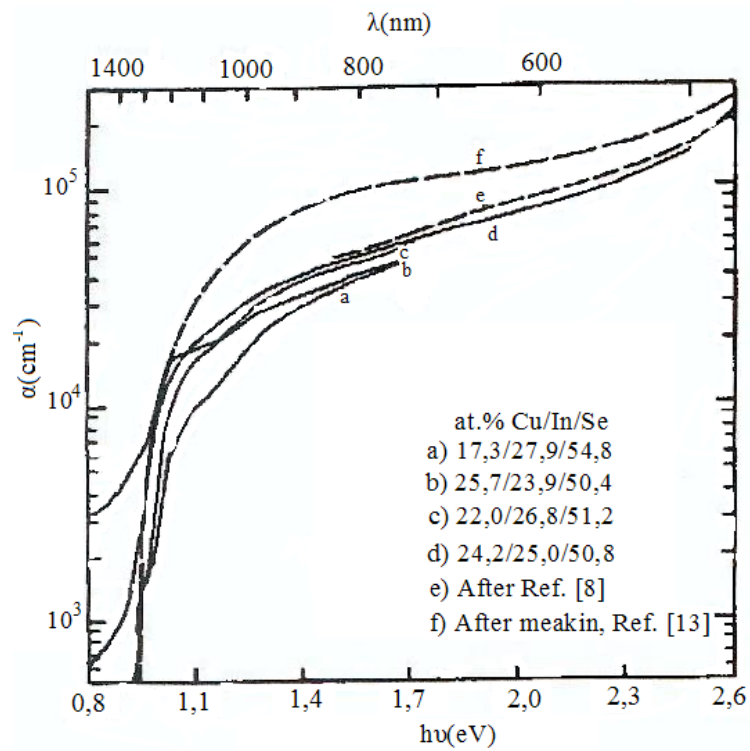


Figure 10 : Evolution du coefficient d'absorption optique de CuInSe_2 en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ et des écarts à la stœchiométrie.

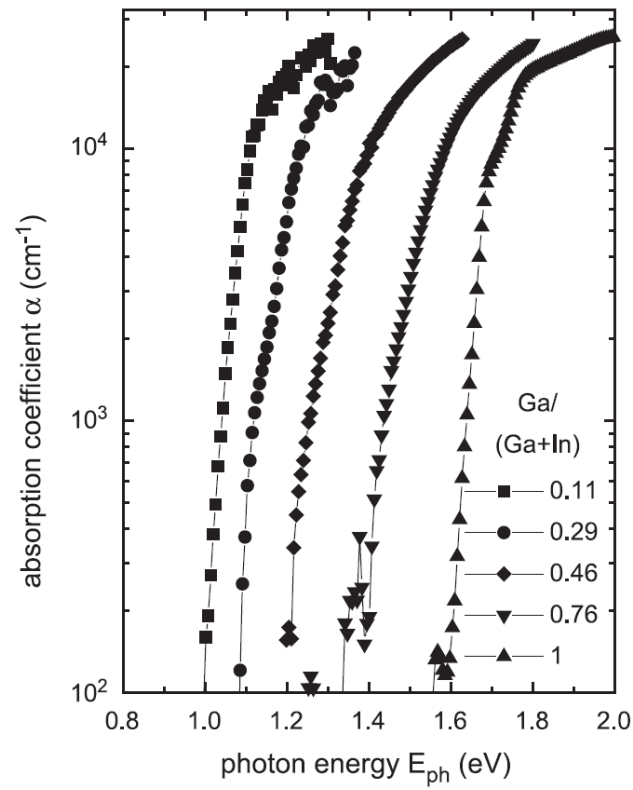


Figure 11 : Evolution du coefficient d'absorption optique de CISG en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ et des compositions $[\text{Ga}]/[\text{Ga}+\text{In}]$.

Matériau	Gap (eV)	Rendement théorique η (%)	Rendement expérimental η (%)	Référence
CuInSe_2	1,05	25	13,5	[38]
$\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$	1,20	27,5	20	[39]
CuGaSe_2	1,68	26	8,7	[38]

Tableau 2 : Rendements théoriques et expérimentaux affichés en laboratoire, pour de petites surfaces, dans le cas des cellules solaires à base de Cu-chalcopyrite.

II.5. Propriétés électriques

Tout écart à la périodicité du réseau ou à la structure est un défaut. Les défauts ponctuels usuels sont les impuretés, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (interstitiels).

Les propriétés des matériaux semiconducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont généralement introduits intentionnellement pour assurer une bonne conductivité électrique ou de manières non intentionnelles telles que les défauts intrinsèques et les impuretés résiduelles.

La nature des défauts usuels pour certains solides est assez bien connue. Beaucoup de propriétés importantes des solides sont déterminées autant par les défauts que par la nature du cristal, qui ne peut intervenir qu'en tant que matrice pour ces défauts. La conductivité pour certains semiconducteurs peut être entièrement due aux défauts chimiques présents dans le cristal.

Les impuretés et les défauts introduisent des niveaux énergétiques permis dans la bande interdite et peuvent être soit superficiels (proche d'un extremum de l'une des bandes) ou profonds. Ces derniers sont le siège des recombinaisons et de piégeage des photo-porteurs. Ce sont des centres avec des effets néfastes sur le rendement de la cellule. Il est alors nécessaire de contrôler l'opération de dopage pour la couche active CIGS.

L'introduction de défauts dans les matériaux CIGS est possible sans avoir recours à des atomes étrangers. En effet, l'opération est purement intrinsèque. Ce sont les défauts intrinsèques qui sont responsables du dopage du matériau. Ils peuvent être des lacunes, des substitutions, ou des défauts complexes résultant de la présence de plusieurs types de défauts en attraction électrostatique. La formation des défauts intrinsèques est fonction des conditions de croissance. Contrairement aux autres semiconducteurs ordinaires tels que le silicium, les matériaux CIGS présentent des propriétés électriques importantes, même sous la forme polycristalline, ce qui explique en partie sa forte potentialité pour la réalisation de cellules solaires à bas prix. Par ailleurs, l'écart à la stœchiométrie permet un grand nombre de possibilités de défauts qui peuvent se former et leur présence ne modifie pas les propriétés électriques. C'est l'une des particularités les plus intéressantes de ce matériau. D'ailleurs, c'est à partir de cette propriété que les matériaux CIGS sont dits à « matrice douce ». En d'autres termes, les matériaux CIGS sont trop désordonnés mais de façon que la plupart des défauts intrinsèques qui se présentent n'agissent pas comme des centres de piégeage des porteurs photo-générés.

Généralement, ils sont rapidement comblés par la présence du cuivre. Vu sa grande mobilité (coefficient de diffusion, à température ambiante, est de $10^{-13} - 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$ [40]), l'atome de cuivre assure la passivation des divers centres de recombinaison à travers la couche CIGS. L'atome de cuivre est considéré comme élément clé dans ces matériaux. Cette particularité a offert aux matériaux CIGS une grande stabilité aux rayonnements cosmiques [41,42].

Les défauts intrinsèques sont liés aux imperfections du réseau cristallin. Ils introduisent des niveaux d'énergie peu profonds. Les principaux défauts intrinsèques qui sont généralement présents dans les ternaires CuInSe_2 se divisent en trois parties :

- Les lacunes : ce défaut est caractérisé par l'absence d'un atome en un site normalement occupé. ce type de défaut est présenté dans le composé ternaire ABC_2 par V_A, V_B, V_C .
- Les interstitiels : les atomes se logent dans les sites normalement interdit. Ce type de défauts est présenté par A_i, B_i, C_i .
- Les antisites (substitutionnels) : sont les atomes qui occupent les places des autres atomes. Ces défauts sont présentés par $A_B A_C, B_A B_C, C_A C_B$.

Les défauts extrinsèques ou défauts chimiques sont des impuretés pouvant s'introduire soit involontairement pendant la synthèse cristalline ou le recuit, soit occasionnellement pour effectuer des dopages. Leur présence peut induire des modifications de certaines propriétés physiques du cristal. La figure 12 montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B. La présence des défauts cristallins (dislocations, défauts d'empilement, les macles ...etc.) n'est pas désirable dans le matériau, ils peuvent dégrader les performances des dispositifs photovoltaïques.

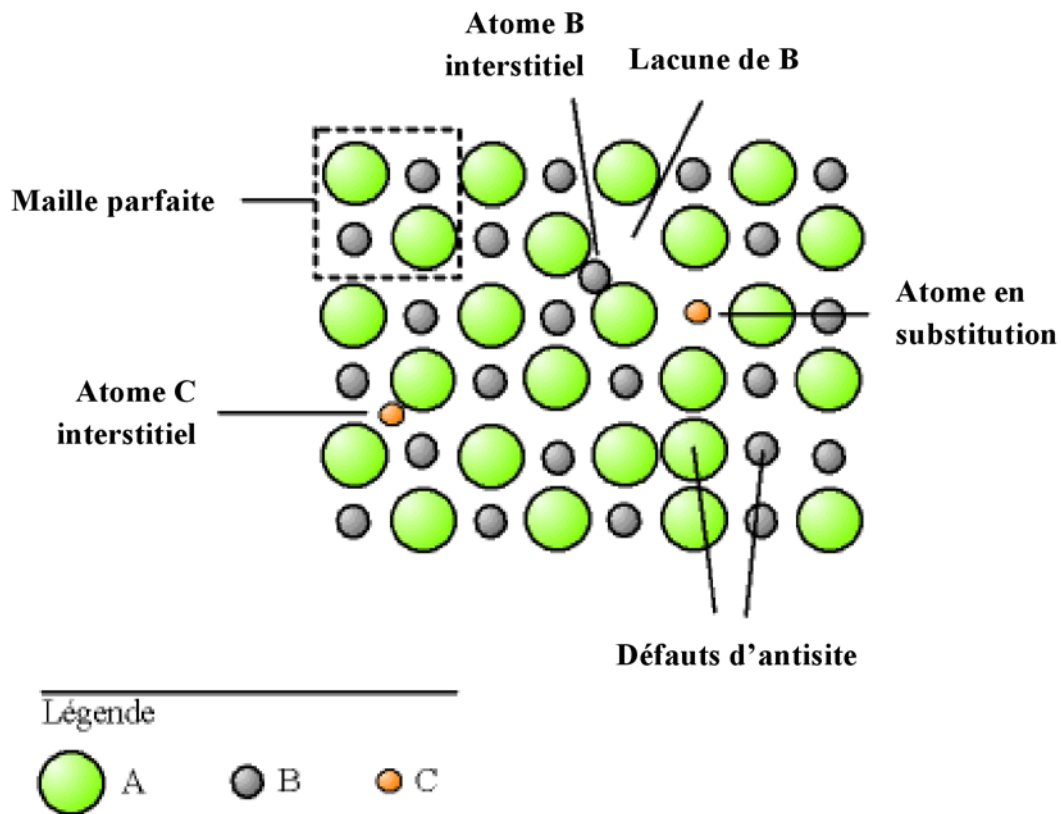


Figure 12 : Défauts ponctuels dans le réseau cristallin.

II.6. Niveaux énergétiques des défauts

L'énergie de formation des divers défauts est directement liée à la stœchiométrie. En tenant compte des potentiels chimiques des divers éléments. D'après Zhang et al. [43], l'ordre pour lequel ces défauts sont formés est le suivant:

- $V_{\text{Cu}} < \text{Cu}_{\text{In}} < V_{\text{In}} < \text{Cu}_i < \text{In}_{\text{Cu}}$ dans le cas de matériau de type n, riche en In et en Cu.
- $V_{\text{Cu}} < \text{Cu}_{\text{In}} < \text{In}_{\text{Cu}} < \text{Cu}_i < V_{\text{In}}$ pour le matériau de type p, riche en In et en Cu.
- $V_{\text{Cu}} < V_{\text{In}} < \text{In}_{\text{Cu}} < \text{Cu}_{\text{In}} < \text{Cu}_i$ dans le cas de conductivité n, riche en In et un déficit en Cu.
- $V_{\text{Cu}} < \text{In}_{\text{Cu}} < V_{\text{In}} < \text{Cu}_{\text{In}} < \text{Cu}_i$ pour les matériaux type p, riche en indium présentant un déficit en cuivre.
- $\text{Cu}_{\text{In}} < V_{\text{In}} < V_{\text{Cu}} < \text{Cu}_i < \text{In}_{\text{Cu}}$ pour le type n, riche en cuivre et présentant un déficit en indium.

- $\text{Cu}_{\text{In}} < V_{\text{Cu}} < V_{\text{In}} < \text{Cu}_i < \text{In}_{\text{Cu}}$ pour le cas de matériaux type p, riche en cuivre avec un déficit en indium.

Dans le cas du CIGS de type n et riche en indium, il a été rapporté [44,45] que le niveau énergétique 10-30 meV, mesuré électriquement [46] et par des mesures optiques [47-49], a été attribué à la substitution d'un atome de cuivre par un atome d'indium In_{Cu} . Par contre, une étude à partir de la luminescence sur CIGS type n et type p a révélé un niveau de 60-80 meV et ce dernier a été identifié en tant que lacune de sélénium V_{Se} . La lacune de cuivre V_{Cu} introduit un niveau accepteur superficiel dont la valeur a été mentionnée de 20-40 meV dans le CIGS type n. Par ailleurs, cette lacune peut aussi introduire un niveau énergétique de 160 meV. Les tableaux 3 et 4 récapitulent les divers niveaux énergétiques détectés dans le matériau CuInSe_2 .

Méthode	E_{D1}	E_{D2}	E_{D3}	E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}	E_{A5}	Réf.
Electrique	10		220					[46]
Electrique	12		180					[50]
Electrique	7							[51]
Electrique	5	80						[52]
Elect. et Opt.	35	75	145		105			[52]
Absorption optique	6			41				[53, 54]
Absorption optique	26	90		54				[43]
Absorption optique			232					[56]
Photoluminescence (PL)		70		40		154		[57]
PL	35	72			100	150		[58]
PL	10			33		130		[47,48]
PL	35			45				[49]
PL		60-80		40				[53,55]
Photoconductivité	7		225				400	[59]
PV	11							[60]

Tableau 3 : Niveaux énergétiques de divers défauts relevés sur CuInSe_2 de type n.

Méthode	E_{D1}	E_{D2}	E_{D3}	E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}	E_{A5}	Réf.
Elect.					20-28			[50]
Elect.					35	100		[52]
Abs. Opt.				232	38		154	[56]
PL					40			[57]
PL						85		[62]
PL		35	72			100	150	[58]
PL			55		30	85	130	[49]
PL			70		40	80		[62]
PL			60		40	80		[53,55]
PL		43			17		162	[63]
DLTS					16-39	87-92	166-191	[64]

Tableau 4 : Niveaux énergétiques de divers défauts relevés sur CuInSe_2 de type p.

La grande tolérance vis-à-vis de l'écart à la stœchiométrie des matériaux CIGS rend la probabilité de création des défauts très élevée. En plus des défauts simples, tels que les lacunes et les substitutions, des défauts complexes peuvent prendre naissance. Ils sont connus sous le nom de défauts ordonnés complexes (ODC), tels que : CuIn_3Se_5 et CuGa_5Se_8 connus sous les abréviations respectives : 1-3-5 et 1-5-8 [65]. La formation de ces défauts complexes est un résultat direct de la présence de certains écarts à la stœchiométrie et de certaines conditions de croissance favorables. Par exemple, les ODC « 1-3-5 » n'ont jamais été détectés pour des proportions de cuivre supérieures à 22% [66], et généralement, ils sont présents pour des proportions inférieures. Les ODC sont le résultat de la présence simultanée de V_{Cu} et In_{Cu} . La figure 13 présente les niveaux énergétiques théoriques estimés des défauts situés dans l'énergie de gap de CIS, CGS et CIGS ($x = 0.3$) [67,68]. La lettre M dans la figure indique le Gallium (Ga) dans le cas de CGS, et l'Indium (In) dans le cas de CIS et CIGS donneur. Mais dans le cas de CIGS accepteur, la lettre M indique les deux éléments : Ga et In.

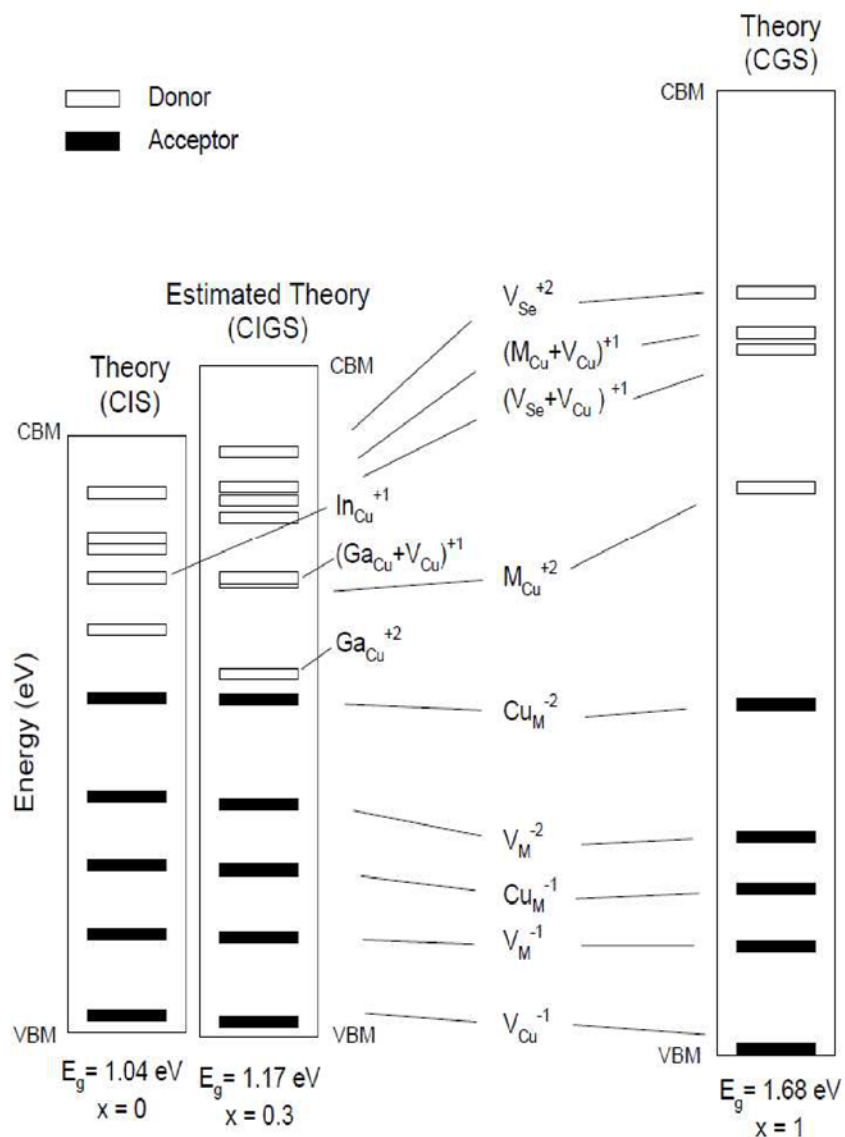


Figure 13 : Niveaux énergétiques théoriques estimés des défauts situés dans l'énergie de gap des composés CIS, CGS et CIGS ($x = 0.3$) [67,68].

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique complète sur les propriétés fondamentales du matériau Cu(In,Ga)Se₂, à savoir sa structure cristalline, son diagramme d'équilibre et ses propriétés électrique et optique. Nous avons ensuite donné de brèves définitions des différents défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels, défauts substitutionnels, impuretés, etc.) et des défauts cristallins (dislocations, défauts d'empilement, macles, etc.).

Grace à ces caractéristiques, le matériau CIGS est devenu un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques, ceci permet d'utiliser ce semi-conducteur comme matériaux de base dans la fabrication des composants électroniques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques.

Le chapitre qui suit décrira les différentes techniques et les méthodes expérimentales les plus sollicitées pour le dépôt de ce matériau.

Références du chapitre II

- [1] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Meyer and G. Störger; Z. Anorg. Allg. Chem. 271 (1953) 153.
- [2] S. Wagner, J. L. Shay, B. Tell, and H. M. Kasper; Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 351.
- [3] P. M. Bridenbaugh and P. Migliorato; Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 459.
- [4] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, and H. M. Kasper; Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.
- [5] J. L. Shay and J. H. Wernick; "Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic properties and Applications", Pergamon Press (1975).
- [6] B. R. Pamplin; Journal de Physique, Colloque C3, supplément au n° 9, Tome 36:C3 (1975) 53.
- [7] B. R. Pamplin; Progress in Crystal Growth Charact. 1 (1979) 331.
- [8] R. A. Mickelsen and W. S. Chen; Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 371.
- [9] K. C. Mitchell, J. Ermer, and D. Pier; Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Las Vegas, (1988) 1384.
- [10] R. D. Wieting; Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., New Orleans, (2002) 480.
- [11] D. Rudmann; thèse de PhD, Suisse Federal Institute of Technology Zurich, Suisse (2004).
- [12] M. Yamaguchi; J. Appl. Phys. 78 (1995) 1476.
- [13] H. W. Schock and K. Bogus; 2nd world Conf. and Exhi. on PV. Sol. Ener. Conver., Vienna, (1998) 3586.
- [14] J. E. Jaffe and A. Zunger; Phys. Rev. B 28 (1983) 5822.
- [15] M. Chandramohan, S. Velumani, T. Venkatachalam, Materials Science and Engineering B 174 (2010) 205.
- [16] I. H. Choi and D. H. Lee; Thin Solid Films 515(1) (2007) 4778.
- [17] L. Vegard; Zeitschrift für Physik 5 (1921) 17.
- [18] J. E. Jaffe and A. Zunger; Phys. Review B 29 (1984) 1882.
- [19] C. Abrahams and J. L. Bernstein; J. Chem. Phys. 59 (1973) 5415.
- [20] L. Garbato, F. Ledda, and A. Rucci; Prog. Cryst. Growth Charact. 15 (1987) 3.

- [21] J. L. Shay; Journal de Physique, Colloque C3, supplément au n° 9, 36:C3 (1975) 109.
- [22] M. Varela, E. Bertran, M. Manchon and J. Esteve; J. Phys. D : Appl. Phys. 19 (1986) 127.
- [23] W. S. Chen, J. W. Stewart, W. E. Devany, R. A. Mickelson and B. J. Stanberg; Proc. of the 23rd Photo. Spec. Conf. (1993) 577.
- [24] B. J. Stanbery; Crit. Rev. Solid State 27 (2002) 73.
- [25] M. V. Yakushev, A. V. Mudryib, V. F. Gremenokb, E. P. Zaretskayab, V. B. Zalesskib, Y. Feofanova and R. W. Martina; Thin Solid Films 451 – 452 (2004) 133.
- [26] G. Orsal ; Thèse de doctorat, Université de Montpellier, (2000) 26.
- [27] F. A. Kroger; "Growth and phase theory" 2nd revised Ed. North Holland/American, Elsevier (1974).
- [28] S. Massaccesi, S. Sanchez and J. Vedel; J. Electroanal. Chem. 412 (1996) 95.
- [29] A. J. Groenink and P. Janse; J. Phys. Chem. 110 (1978) 17.
- [30] J. J. M. Binsma; Thèse de doctorat, Université catholique de Nimègue, Pays-Bas (1981).
- [31] B. J. Stanbery, Crist. Rev. Solid State, 27 (2002) 73.
- [32] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, W. Moller and G. Kuhn; Solid State Comm. 27 (1978) 449.
- [33] M. Ortega,-Lopez, A. Morales-Acevedo, Thin Solid Films 330 (1998) 96.
- [34] J. I. Pankove, "Optical properties of semiconductors" Prentice-Hall Inc. Englewood N.J., (1971).
- [35] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Batzner, F.-J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann and A. N. Tiwari, Prog. Photovolt: Res. Appl. 12 (2004) 93.
- [36] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson and R. Noufi; J. Appl. Phys. 66 (1989) 4408.
- [37] G. H. Bauera, R. Braggemanna, S. Tardona, S. Vignolib, R. Kniesec; Thin Solid Films 480 – 481 (2005) 410.
- [38] O. Tesso ; Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2000) 36.
- [39] I. Repin, A.M. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. 16 (2008) 235.

- [40] I. Lubomirski, K. Gartsman, D. Cahen; J. Appl. Phys. 83 (1997) 4678.
- [41] A. Polity, R. Krause-Rehberg, T. E. M. Staab, M. J. Puska, J. Klais, H. J. Möller, B. K. Meyer; J. Appl. Phys. 83 (1998) 71.
- [42] M. Yakushev, G. Lippold, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson; Cryst. Res. Technol. 31 (1996) 357.
- [43] S. B. Zhang, Su-Huai Wei, and A. Zunger; Phys. Rev. B 57 (1998) 9642.
- [44] C. Rincon and C. Bellabarba; Phys. Rev. B 33 (1986) 7160.
- [45] R. E. Hollingsworth and J. R. Sites; The Conference Record of the Eighteenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference IEEE, New York, (1985) 1409.
- [46] H. Neumann, N. Van Nam, H. Hobler, and G. Kuhn; Solid State Commun. 25 (1978) 899.
- [47] S. M. Wasim and A. Noguera; Phys. Status Solidi A 82 (1984) 553.
- [48] C. Rincon, J. Gonzalez, and G. Sanchez-Perez; J. Appl. Phys. 54 (1983) 6634.
- [49] C. Rincon, J. Gonzalez, and G. Sanchez-Perez ; Sol. Cells 16 (1986) 335.
- [50] F. Abou-Elfotouh, D. J. Dunlavy, D. Cahen, R. Noufi, L. L. Kazmerski, and K. J. Bachmann; Prog. Cryst. Growth Charact. 10 (1985) 365.
- [51] T. Irie, S. Endo, and S. Kimura; Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1 979) 1303.
- [52] H. Neumann, E. Nowak, and G. Kuhn; Cryst. Res. Technol. 16 (1981) 1369.
- [53] H. Y. Ueng and H. L. Hwang; J. Phys. Chem. Solids 50 (1989) 1297.
- [54] G. Massé and E. Redjai , J. Appl. Phys. 56 (1984) 1154.
- [55] G. Massé and E. Redjai; J. Phys. Chem. Solids 47 (1986) 99.
- [56] A. Zegadi, D. M. Bagnall, A. E. Hill, M. A. Slifkin, H. Neumann, and R. D. Tomlinson, Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference, Bedford, (1994) 1576.
- [57] P. Migliorato, J. L. Shay, H. M. Kasper, and S. Wagner; J. Appl. Phys. 46 (1975) 1777.
- [58] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem; J. Lumin. 27 (1982) 35.
- [59] H. Sobotta, H. Neumann, V. Riede, G. Kuhn, J. Seltmann, and D. Oppermann; Phys. Status Solidi A 60 (1980) 531.
- [60] J. Parkes, R. D. Thomlinson, and M. J. Hampshire, Solid-State Electron. 16 (1973) 773.

- [61] P. W. Yu; Solid State Commun. 18 (1976) 395.
- [62] P. Lange, H. Neff, M. Fearheiley, and K. J. Bachmann; Phys. Rev. B 31 (1985) 4074.
- [63] W. Z. Shen, S. C. Shen, Y. Chang, W. G. Tang, L. S. Yip, W. W. Lam and I. Shih; Infrared Phys. Technol. 37 (1996) 509.
- [64] A. M. Bakry and A. M. Elnaggar; J. Mater. Sci. Mater. Electron. 7 (1996) 191.
- [65] M.L. Fearheiley; Sol. Cells 16 (1986) 91.
- [66] M.A. Contreras, H. Wiesner, J. Tuttle, K. Ramanathan, R. Noufi; Sol. Energy Mater Sol. Cells 49 (1997) 239.
- [67] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B 57 (1998) 9642.
- [68] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3199.

CHAPITRE III

Procédés de dépôt des composés chalcopyrites Cu(In,Ga)Se_2 en couches minces

Chapitre III

Procédés de dépôt des composés chalcopyrites Cu(In,Ga)Se_2 en couches minces

I. Introduction

Le dépôt d'un matériau en couche mince est l'étape la plus importante pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques. L'appellation « couche mince » est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses. Une grande partie de ces méthodes met en œuvre une phase gazeuse chargée de véhiculer le matériau d'une source vers un substrat. La source peut être un creuset contenant du matériau à l'état massif, poudre, pastille compacté, etc. En pratique, après de nombreuses études fondamentales effectuées sur les matériaux chalcopyrites, reconnus très stables et adaptés à la conversion photovoltaïque [1], plusieurs méthodes de croissance ont été développées pour élaborer des composés Cu(In,Ga)Se_2 en couches minces. Ces méthodes de dépôt sont classées dans deux grandes catégories, selon la méthode de production de la vapeur, vecteur de dépôt :

- Les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) : la phase vapeur est le produit d'une réaction chimique entre divers constituants.
- Les méthodes PVD (Physical Vapor Deposition) : la vapeur est produite par une impulsion de nature thermique ou mécanique (chauffage, pulvérisation).

Dans ce chapitre, nous rappelons les techniques de dépôt les plus répandues dans l'élaboration de films de CIGS en couches minces. Une partie sera consacrée à la description d'une technique d'élaboration qui se distingue des autres par sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût et son potentiel à fournir de grande surface : la pulvérisation cathodique radiofréquence (rf-magnétron sputtering).

II. Méthodes de dépôt des couches minces

II.1 Dépôts par voies chimiques

II.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Les procédés de dépôt chimique sont regroupés sous le nom commun de « dépôt chimique en phase vapeur » ou CVD lorsque le transport vers le substrat s'effectue en phase vapeur. Ils consistent à déposer un film solide sur un substrat via une ou plusieurs réactions

chimiques à partir d'une phase gazeuse. Des composés volatils contenant les atomes constitutifs du matériau à déposer sont transportés par un gaz porteur (gaz réactif) vers un substrat chauffé. La température de substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique à la surface du substrat donnant le produit solide souhaité.

La CVD possède de nombreux avantages. Elle permet une bonne adhérence des couches, un contrôle de la stœchiométrie et une bonne homogénéité des films. Cette technique ne nécessite pas non plus un vide aussi poussé que les dépôts physiques. Le problème majeur de cette technique est la nécessité parfois d'opérer à de hautes températures ($500^\circ\text{--}1100^\circ\text{C}$), ce qui limite le choix des substrats.

II.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques

Duchemin et al. [2] sont parmi les premiers qui ont montré la faisabilité de la technique de dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD) pour la croissance de couches polycristallines de CuInSe_2 , à partir de deux organométalliques ($(\text{Cu(hfa)}_2, \text{NHEt}_2)$ et TMIn) et d'un hydruure de sélénium (H_2Se) sur des substrats de pyrex et de molybdène. Cette méthode de croissance a été ensuite appliquée avec succès au matériau CuGaSe_2 à partir de trois organométalliques ($(\text{Cu(hfa)}_2, \text{NEt}_3)$, TEGa et DTBSe) sur des substrats de pyrex, de molybdène [3,4] et de ZnO [5].

L'idée d'appliquer des substances organométalliques dans la partie organique qui se décompose à basse température est la base de la technique MOCVD. La température de la décomposition est de l'ordre de $T = 300^\circ\text{C}$ à 800°C et la pression dans le réacteur est de l'ordre de $P = 1$ à 1000 hPa [6]. Les matériaux précurseurs sont typiquement dissous dans une solution organique et leur transport vers le réacteur est assuré par les gaz porteurs N_2 ou H_2 (voir figure 1). Pour les matériaux CIGS, l'utilisation de la technique MOCVD permet d'abaisser la température de croissance. Cependant, ils alourdissent le bâti ainsi que le procédé expérimental de croissance.

Cette méthode présente des avantages comme :

- la souplesse dans le réglage des débits et les proportions des différentes espèces dans le réacteur,
- la possibilité de réaliser des empilements de couches minces avec des transitions de composition ou de dopages extrêmement abruptes.

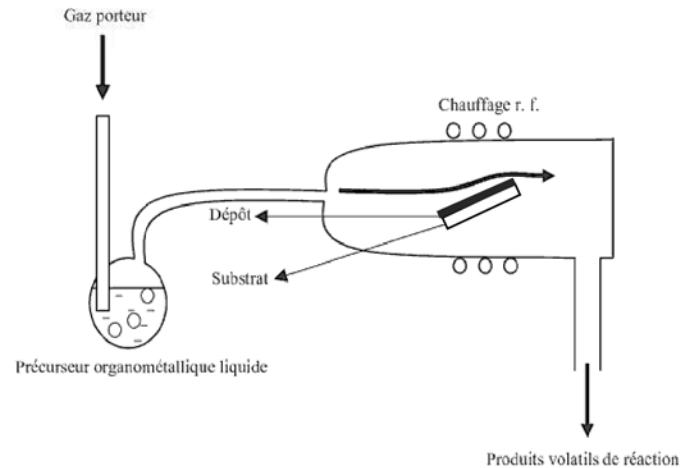


Figure 1 : Principe de la technique MOCVD.

Elle a en revanche des inconvénients tels que :

- La toxicité et les dangers liés aux produits utilisés, étant donné que les organométalliques sont très inflammables au contact de l'air.
- La variation de la pureté des sources d'organométalliques d'un lot à un autre.
- La contamination éventuelle par des atomes de carbone ou d'oxygène provenant de la décomposition des organométalliques lorsqu'on utilise des températures de pyrolyse élevées.

II.1.3 Sérigraphie

Le principe de la sérigraphie est illustré à la figure 2 [7]. Le modèle est défini photographiquement sur un cache en acier inoxydable au moyen d'une couche d'émulsion. Une pâte préparée à partir du matériau réduit en poudre et d'agents de liaison organiques volatils. La pâte est pressée (sérigraphiée) au moyen d'une raclette. La couche obtenue humide est séchée par une température entre 50 à 120 °C pendant 60 min, et recuite entre 500 à 800 °C. Pour la coalescence des grains, on ajoute dans la pâte des agents de recristallisation tel que CuCl_2 ou Se. Cette méthode est peu adaptée au CuInSe_2 [7].

Les paramètres importants de la sérigraphie sont :

- ✓ La viscosité de la pâte ;
- ✓ Le nombre de maille du cache (nombre de mailles par pouce) ;
- ✓ La distance entre le cache et le substrat ;
- ✓ La vitesse de déplacement de la raclette.

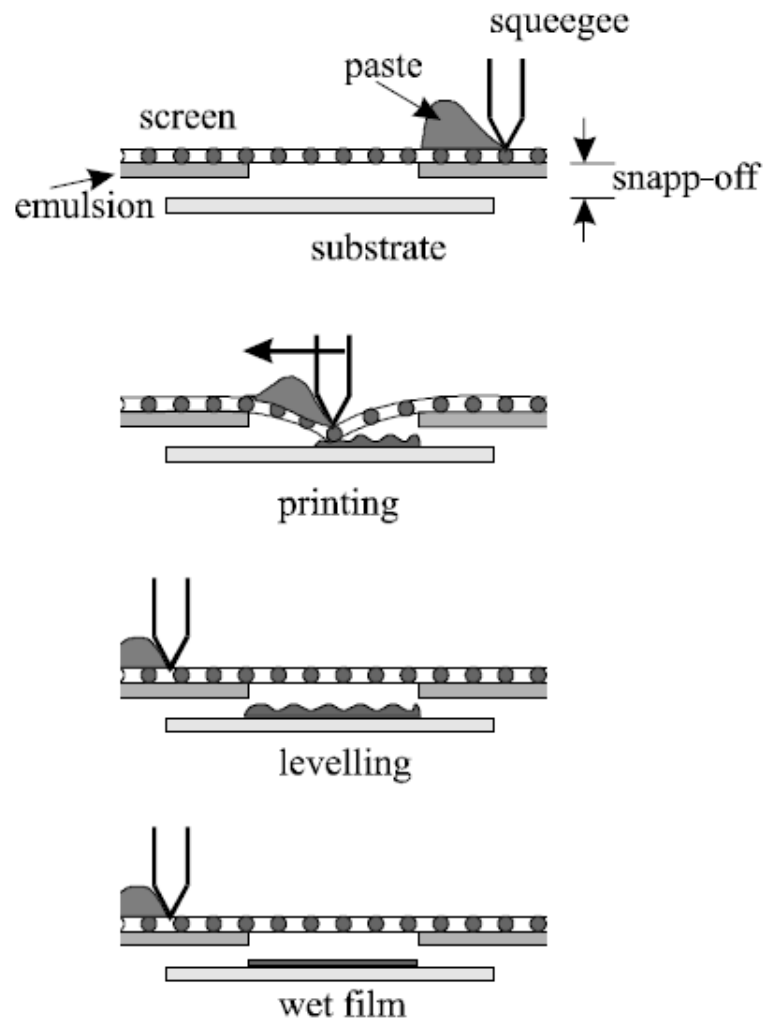


Figure 2 : Différentes étapes du procédé de dépôt par sérigraphie [7].

Une autre variante de la CVD est parue et qui se caractérise par sa simplicité et sa grande applicabilité. Il s'agit de la CSVT, abréviation de « Close-Spaced Vapor Transport ». Dans ce qui suit nous allons détailler ce procédé afin de donner les réactions chimiques assurant le transport dans la phase gazeuse et conduisant au dépôt.

II.1.4 Transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT)

II.1.4.1 Principe de la CSVT

Le procédé de dépôt de couches minces utilisant le principe de la CSVT est défini d'une manière simple comme étant une alternative de la CVD, à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible et le transport dans une phase gazeuse. En fait, c'est un transport chimique en phase vapeur mais à courte distance. La différence essentielle réside en la faible distance qui sépare la source du substrat, qui est de l'ordre du millimètre pour la

CSVT et de plusieurs centimètres pour la CVD (figure 3-a). Cette différence lui confère des avantages qui se traduisent par un taux de dépôt élevé et une perte réduite de matière. Cette technique a été mise en évidence, il y a une quarantaine d'années [8], à partir des travaux de recherche qui ont été effectués par le laboratoire NREL-USA « National renewable Energy Laboratory » pour le dépôt du silicium (figure 3-b). Ce dernier est transporté de la source vers le substrat sous l'effet d'un gradient de température bien approprié. La faible distance qui sépare la source du substrat a permis l'obtention de hautes performances dans le processus de dépôt. La température de la source est de 1300 °C et le dépôt s'effectue sur des substrats portés à des températures variant de 650 à 850 °C. Le taux de dépôt est de 1 à 3 $\mu\text{m}/\text{mn}$ [9,10]. L'utilisation de cette technique pour effectuer des dépôts en couches minces à partir de matériaux Cu-III-VI_2 a été rapportée pour la première fois en 1985 par Chu et al. dans le cas du CuInS_2 [11].

Depuis 1990, jusqu'à ce jour K. Djessas et al. ont mis au point et amélioré cette méthode de dépôt CSVT au laboratoire CNRS-PROMES de l'université de Perpignan (Via Domitia, France) dans le but de développer des couches minces Cu(In,Ga)(S,Se)_2 sur des substrats métalliques et de verres pour la réalisation de cellules solaires à faible coût et sans matériaux polluant [12-15].

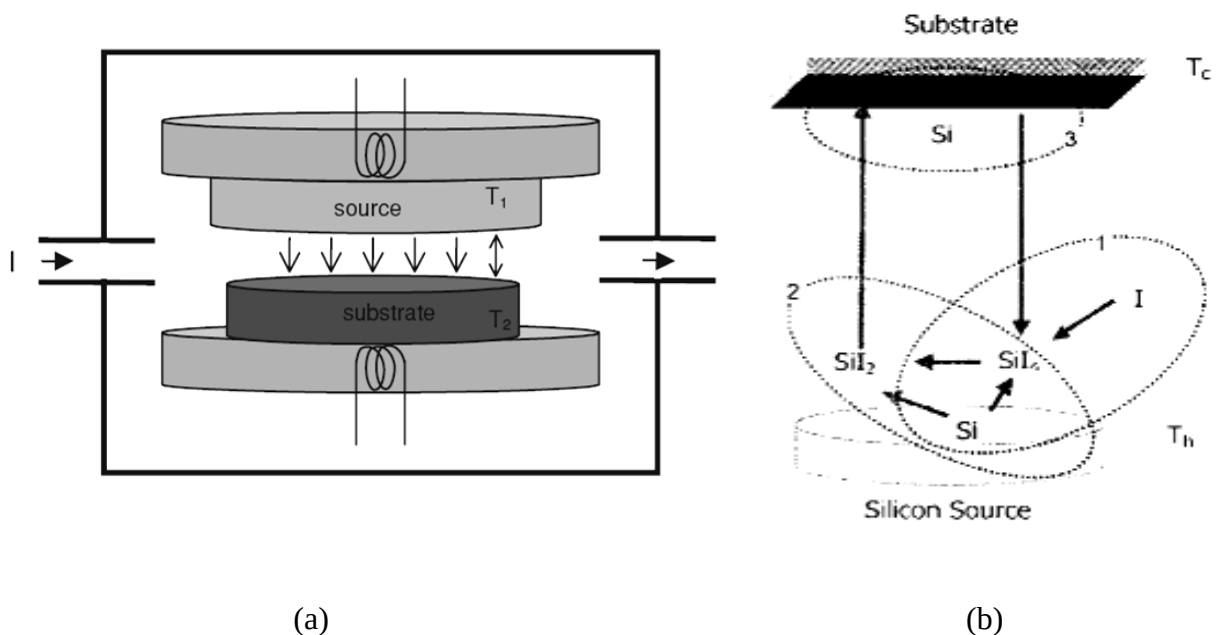


Figure 3 : (a) Schéma de principe de la CSVT, (b) Processus de croissance du silicium [9].

L'adaptation de la méthode CSVT à un matériau donné se fait tout d'abord par le choix de l'agent de transport chimique. Pour les composés Cu-III-VI_2 , le meilleur moyen connu est le transport, par l'iode, d'une source constituée par le matériau préalablement synthétisé. L'iode étant solide à température ambiante, son transport nécessiterait des canalisations chauffées, ce qui compliquerait la méthode. On peut alors utiliser soit :

- Un réacteur ouvert balayé par le gaz HI (utilisé par Chu et al, 1985) ou un mélange $\text{H}_2\text{-HI-I}_2$ (utilisé par Jäger-Waldau et al, 1998 [16]),
- Un réacteur sous vide fermé dans lequel on introduit de l'iode solide en très petite quantité après avoir fait le vide (développé par K. Djessas).

Chacune des deux techniques a ses avantages et ses inconvénients. Le réacteur ouvert a l'avantage d'être plus standardisé et donne la possibilité de travailler à pression atmosphérique, mais le gaz utilisé est d'un coût très élevé. De plus, à cette pression, le taux de dépôt est faible car l'obtention d'un dépôt de quelques micromètres dure quelques heures. Le réacteur fermé a l'avantage de la simplicité, de l'absence de consommation de gaz vecteur et de la rapidité de croissance, par contre il nécessite un appareillage de vide secondaire.

II.1.4.2 Dispositif expérimental de la CSVT

Le schéma de principe du dispositif expérimental de la technique CSVT est présenté à la figure 4. Il s'agit d'un tube de quartz dont le diamètre peut être choisi à la dimension des composants à fabriquer. Sa longueur dépend de la pression d'iode qu'on veut imposer dans la zone de réaction, c'est-à-dire l'espace entre la source et le substrat, paramètre essentiel qui contrôle le taux de dépôt, l'homogénéité et la taille des cristallites.

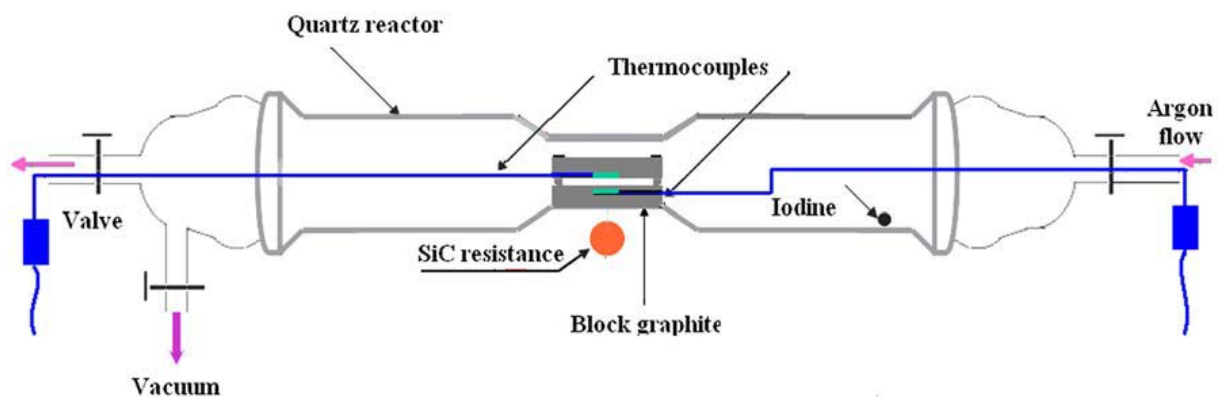


Figure 4 : Schéma de principe du dispositif expérimental CSVT en réacteur horizontal.

Ce dispositif est constitué des éléments suivants :

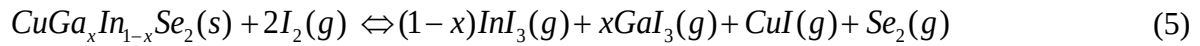
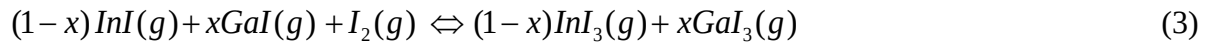
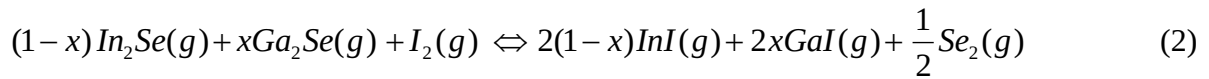
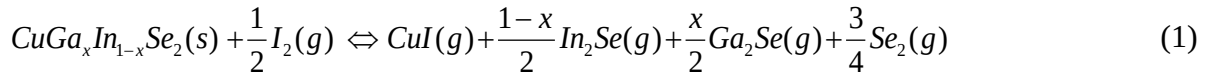
1. Un réacteur cylindrique horizontal en quartz. Suivant la géométrie du système, sa longueur peut varier de 20 à 30 cm. Le choix de la longueur du tube permet de faire varier la pression d'iode, puisque cette dernière est déterminée à partir de la température du point le plus froid du réacteur où s'établit un équilibre solide – vapeur.
2. Une source, formée d'une pastille circulaire d'un millimètre d'épaisseur et constituée de poudre de CIGS obtenue par broyage du lingot et pressée à l'aide d'une presse hydraulique.
3. Une entretoise en quartz. C'est une bague qui permet de fixer la distance qui sépare la source du substrat et d'instaurer un gradient de température adéquat pour un transport optimal. Son épaisseur est comprise entre 0.5 mm à 2 mm.
4. Un substrat, découpé exactement au diamètre intérieur de la zone de réaction.
5. Un système de chauffage, constitué d'une barre en carbure de silicium (SiC).
6. Deux thermocouples en inconel permettant de mesurer la température du substrat (T_{sub}) et de la source (T_{source}) au cours du dépôt. Ce dernier est lié à un régulateur qui contrôle l'alimentation de la barre SiC.
7. Une faible quantité d'Iode solide, quelques milligrammes, de pureté 6N, est introduite à l'intérieur du réacteur et qui joue le rôle d'agent de transport.

La figure 5 présente la photo de la CSVT en cours de dépôt.



Figure 5 : Photographie de la technique CSVT en cours de dépôt (Laboratoire CNRS-PROMES-Perpignan).

Lors de la réaction chimique de l'iode, à l'état gazeux, avec la source CuGa_xIn_{1-x}Se₂, à l'état solide (réaction chimique 1), les principaux composés qui ont la possibilité d'être présent dans le réacteur à l'état gazeux sont : CuI, InI, InI₃, GaI, GaI₃, Se₂ et I₂. D'autres composés peuvent également se former, mais ils sont à l'état solide dans l'intervalle de températures envisagé pour effectuer le dépôt, à savoir : In₂Se₃, InSe, Ga₂Se₃ et GaSe ainsi que CuI₂ très instable, même à température ambiante. Par conséquent, ces derniers ne participent pas à la phase gazeuse. Les réactions chimiques assurant le transport dans la phase gazeuse et conduisant au dépôt sont les suivantes :



Pour maîtriser et comprendre les phénomènes de transport entre la source Cu(In,Ga)Se₂ et l'agent de transport I₂ dans un réacteur CSVT, une étude fondamentale sur la thermochimie et la thermique du système a été menée par G. Massé et K. Djessas [17].

II.1.5. Electrodeposition

L'électrodeposition est un procédé de dépôt en phase liquide. Cette technique offre la possibilité d'élaborer des couches minces de métaux, de semi-conducteurs et d'oxydes transparents (notamment les OTC : Oxydes Transparents conducteurs). Par rapport aux autres techniques de dépôt, l'électrodeposition est une technique non couteuse, facile à mettre en œuvre, avec une possibilité de déposer de larges surfaces. Elle ne nécessite guère l'utilisation de technique de vide ni l'emploi de températures élevées. Ces dernières caractéristiques, font de l'électrodeposition l'une des méthodes les plus sollicitées pour élaborer les différentes couches constituant la cellule solaire, mais malheureusement les dispositifs photovoltaïques réalisés sont chimiquement instables dans le temps.

Dans la bibliographie, de nombreux chercheurs ont utilisé cette technique pour élaborer des couches de CuInSe₂ en se servant d'un système à deux électrodes [18-22] (Figure 6). Le principe consiste à utiliser un bain électrolyte contenant généralement du Cu-In-Se sous la forme (CuCl₂, InCl₃, SeO₂) (figure 6) [23]. Les cations se déchargent au début de

l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées. Cet axe de recherche est bien discuté dans les travaux effectués et menés par Walsh [24] et Bodea [25].

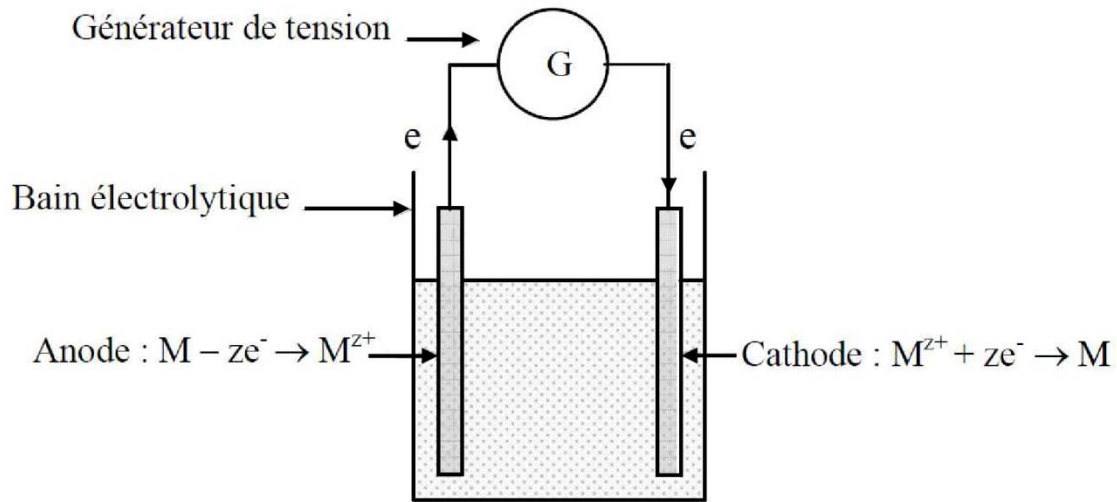
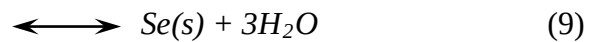
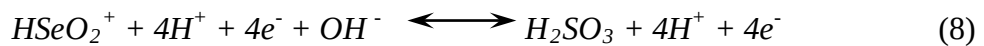


Figure 6 : Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt des couches minces par électrodéposition.

L'électrodéposition des composants ternaires est très difficile, à cause de la différence du potentiel d'équilibre (de dépôt) de chaque élément. Pour le CuInSe_2 les réactions électrochimiques de déposition individuelles des éléments sont données par les équations de Nernst comme suit [26]:



Pour déposer ces trois éléments en même temps, les potentiels individuels doivent être rapprochés généralement en utilisant des agents complexant ou bien par l'ajustement de la concentration de chaque ion et du pH de l'électrolyte.

Bhattacharaya [27] ainsi que Pottier *et al.* [28] ont utilisé la treithanolamine et l'ammoniac, les ions de citrate et l'acide citrique comme agents complexant pour l'électrodéposition du CuInSe_2 . Ihlal *et al.* [29] ont utilisé l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) avec des concentrations égales à 0.1 et 0.3 M. Par contre, Ueno *et al.* [30] et Sahu *et al.* [31] ont déposé

des couches Cu-In-Se à partir d'une solution électrolytique sans l'addition des agents complexant. Le bain électrolytique et le dispositif expérimental sont représentés dans la figure 7.

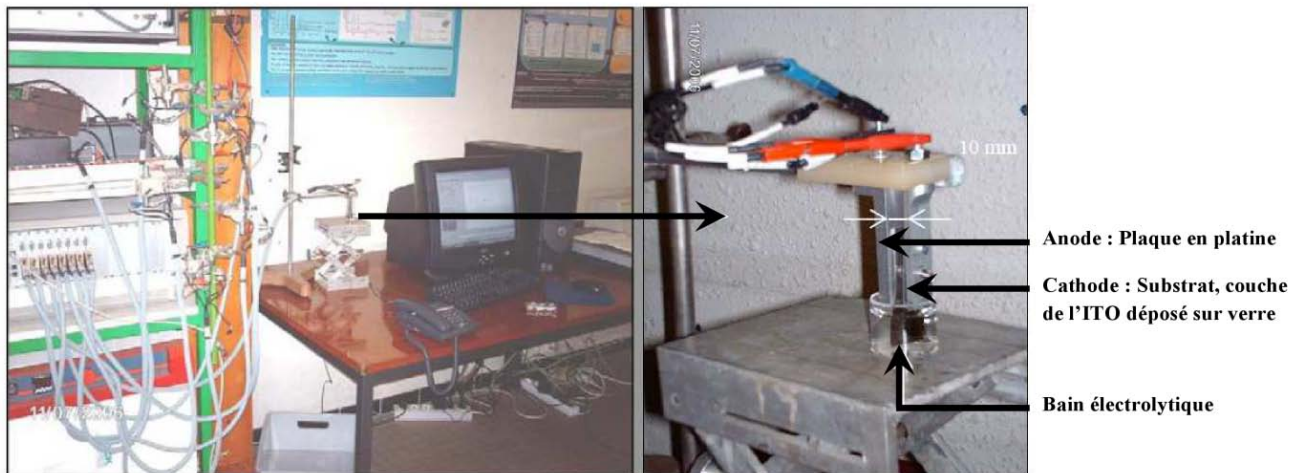


Figure 7 : Photographie du dispositif expérimental pour élaborer les couches minces de CuInSe_2 .

II.1.6 Sol-Gel

C'est l'une des voies chimiques pour la préparation de CuInSe_2 . Elle consiste tout d'abord par la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solutions. Ces sols vont évoluer au cours de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé à travers un milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière séchée, amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par une simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [32,33]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le spin-coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- Le dip-coating ou trempé : qui consiste à tremper le substrat dans la solution, à déposer et à le retirer.

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

II.2. Dépôt par voies physiques

Les procédés de dépôt physique répertorient les systèmes de dépôt sous vide dont le matériau source, à déposer, est transporté vers le substrat soit par évaporation, soit par pulvérisation ou par tous autres procédés non-chimiques. D'une manière générale, le transport du matériau s'effectue en lui communiquant la quantité d'énergie cinétique nécessaire à son cheminement vers le substrat. Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans l'élaboration d'une couche, on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

La pulvérisation cathodique permet de surmonter l'handicap de l'évaporation thermique qui se manifeste avec les matériaux difficiles à évaporer.

II.2.1 Evaporation thermique

La technique de l'évaporation thermique est très simple. Elle consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui vaporisé, va se déposer sur les substrats, par l'intermédiaire de résistances chauffantes que ce soit sous la forme de filaments ou de creusets (figure 8).

Le procédé d'évaporation thermique a été utilisé pour la première fois pour le dépôt des couches d'aluminium servant comme miroir. De nos jours, elle est la technique la plus couramment utilisée pour le dépôt de couches métalliques employées pour les divers contacts électriques. Dans le cas de dépôt des composés sous forme de couches minces, le bâti expérimental doit comporter plusieurs creusets; on parle ainsi de l'évaporation à multi-sources. Le procédé de dépôt peut se réaliser soit par l'évaporation simultanée des divers éléments placés séparément : c'est la co-évaporation, soit par un processus séquentiel dont le procédé de dépôt est subdivisé en des étapes bien définies dépendant du composé à déposer et par les exigences expérimentales, c'est le dépôt séquentiel. Cette technique n'est pas utilisée pour la croissance des matériaux CIGS par évaporation du matériau à déposer à cause de la grande différence entre les tensions de vapeur des éléments chalcogènes (S, Se et Te) et les métaux (Cu, In et Ga).

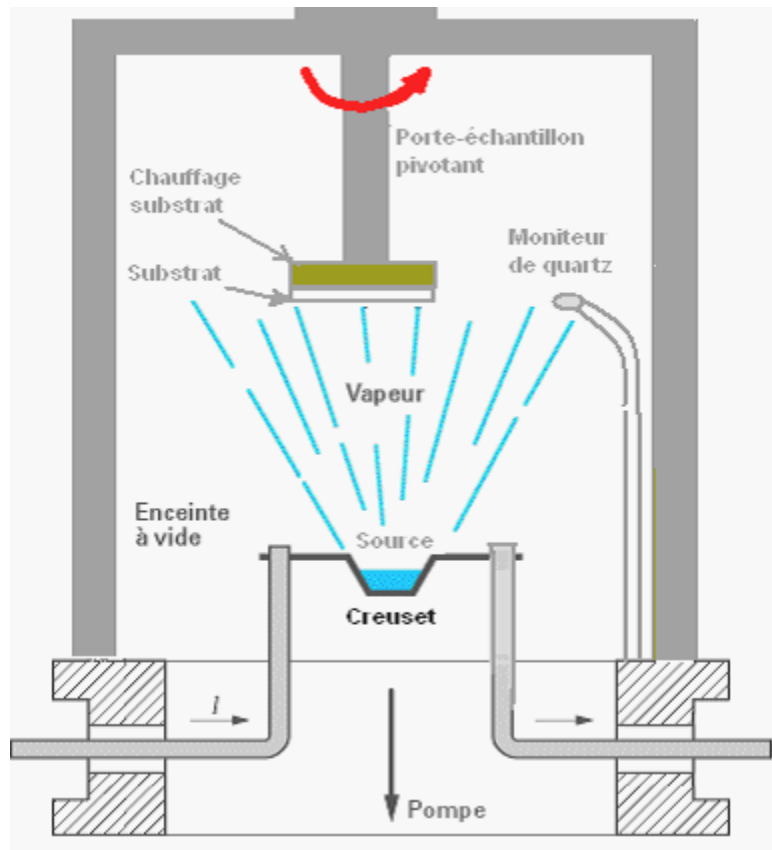


Figure 8 : Système d'évaporation thermique sous vide.

La couche obtenue présente un déficit en cuivre avec la présence de plusieurs phases secondaires. C'est plutôt l'évaporation thermique flash qui a rendu possible la croissance des matériaux CIGS par évaporation thermique. Ce procédé d'évaporation consiste à faire tomber le matériau à évaporer sur un creuset chaud. Rares sont les travaux qui s'intéressent à la croissance des matériaux Cu(In,Ga)Se_2 par ce procédé. Les conditions optimales de croissance ont été rapportées par Hwang et al. [34]. Leurs travaux ont bien défini les conditions optimales de dépôt lors de l'élaboration de ces matériaux. Les paramètres expérimentaux sont donnés pour la température du creuset, la taille de grains de la poudre du matériau utilisé, le débit d'alimentation du creuset, la température du substrat, la distance source – substrat, etc.

II.2.2 Evaporation par faisceaux d'électrons (Electron-Beam Evaporation)

L'évaporation par faisceaux d'électrons est une technique qui consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset porté à haute température, par le bombardement d'un faisceau d'électrons. Cette méthode est très utilisée pour l'élaboration des absorbeurs en couches minces de CIGS. Le faisceau d'électrons est émis par un fil métallique chauffé (incandescence

thermoïonique). Le faisceau d'électrons est focalisé par un champ magnétique qui frappe la surface de l'évaporation. La couche mince de Cu(In,Ga)Se_2 est déposée généralement sous un vide de 1×10^{-5} torr permettant aux molécules de s'évaporer librement dans l'enceinte, où elles se condensent ensuite sur toutes les surfaces. L'alliage de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ doit être une composition de Se, Cu, In et Ga dont le pourcentage atomique est 50, 25, 25(1-x) et 25(x), respectivement. L'épaisseur du film déposé, est contrôlée facilement par une balance à quartz. L'énergie du faisceau d'électrons incident varie en contrôlant le faisceau du courant par la source d'alimentation. Généralement le faisceau d'électrons varie entre 20 mA à 90 mA pour une tension fixe de 4,6 kV. Pour obtenir une très bonne cristallinité chalcopyrite, les couches obtenues doivent être transférés immédiatement pour le recuit à 550 °C pendant 1 h sous un vide $3,0 \times 10^{-6}$ torr [35]. La figure 9 montre le schéma de principe du système d'évaporation par faisceaux d'électrons.

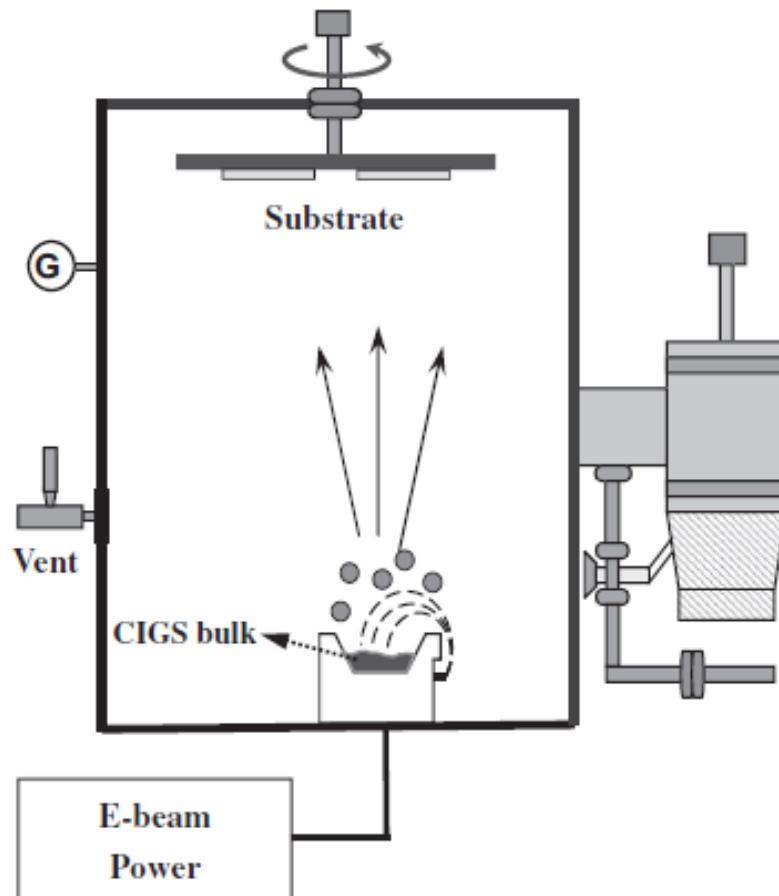


Figure 9 : Schéma de principe du système d'évaporation par faisceaux d'électrons [35].

II.2.3 Co-évaporation

Les matériaux CIGS sont obtenus par la technique d'évaporation thermique soit par co-évaporation des divers éléments soit suite à un dépôt séquentiel. Dans le procédé de la co-évaporation (figure 10), les éléments sont évaporés simultanément à partir de différents creusets [36,37]. La procédure a été initiée chez Boeing [38], où la croissance de la couche CuInSe_2 démarre dans des conditions riches en cuivre pour finir avec un excès d'indium. Par un phénomène d'inter-diffusion, il en résulte une couche homogène de composition quasi-stœchiométrique.

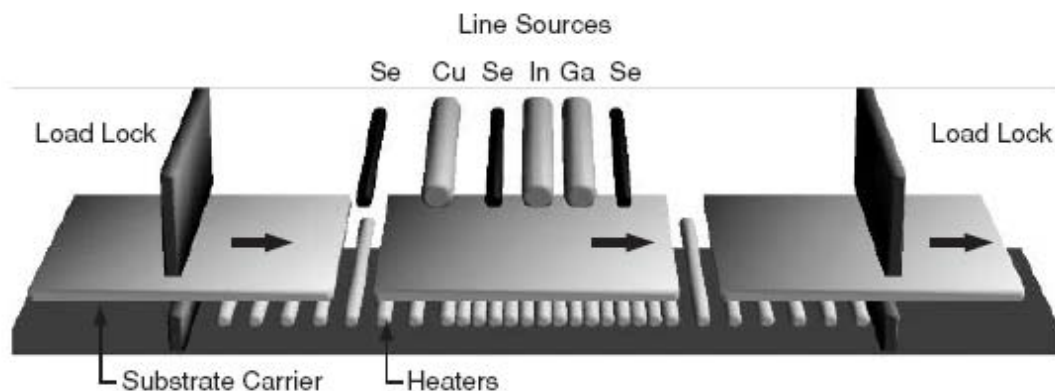


Figure 10 : Schéma des différentes étapes pour la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 par co-évaporation.

Dans ce procédé de dépôt, on cite aussi plusieurs façons dont se fait la croissance des couches CIGS. Par exemple, le procédé bi-couches [39]. Le protocole de croissance est défini de la manière suivante : une première sous couche riche en cuivre est d'abord élaborée. Le taux de cuivre est ensuite diminué graduellement. L'excès du cuivre dans la première sous couche est consommé dans la deuxième étape. L'idée principale de ce protocole de dépôt consiste à la combinaison des hautes propriétés des couches riches en cuivre (caractérisées par des cristallites de grande taille) et l'absence des phases secondaires dans les couches présentant un déficit de cuivre. La forte mobilité du cuivre dans la couche assure à la fin de ce protocole une bonne uniformité. Cependant, un léger déficit en cuivre est généralement signalé avec ce protocole expérimental. Cette façon de faire peut être inversé, en commençant par une couche pauvre en cuivre, et même dépourvue du cuivre, et par la suite une sous couche riche en cuivre dans une deuxième étape. Lors de ce dernier protocole, une troisième étape est nécessaire pour obtenir des couches avec des propriétés bien uniformes et sans phases secondaires [39]. Les couches obtenues avec ce protocole expérimental cité précédemment montrent généralement un profil de concentration de gallium qui assure

d'excellentes performances photovoltaïques (ingénierie de la bande interdite). Toutefois, le contrôle de la qualité des couches obtenues est difficile, limitant ainsi son application pour le dépôt à large échelle de couches minces CIGS.

Récemment T. Nakada *et al.* [40] ont proposé un nouveau procédé de dépôt LAD (Laser Assisted Deposition), pour le dépôt des couches minces de CIGS, assisté par laser. Ce processus basé essentiellement sur la technique de dépôt par trois étapes co-évaporation conventionnelle. Dans le processus LAD, un faisceau laser généré par des exciplexes et émis dans l'ultra-violet et qui irradie la surface du substrat pendant le dépôt de la couche de CIGS par le processus de trois étapes : la co-évaporation conventionnelle. L'ensemble du système LAD et co-évaporation conventionnel utilisé est montré par la figure 11. Les couches minces de CIGS obtenues ont été étudiées pour plusieurs températures de substrat et de la longueur d'onde du faisceau laser émis.

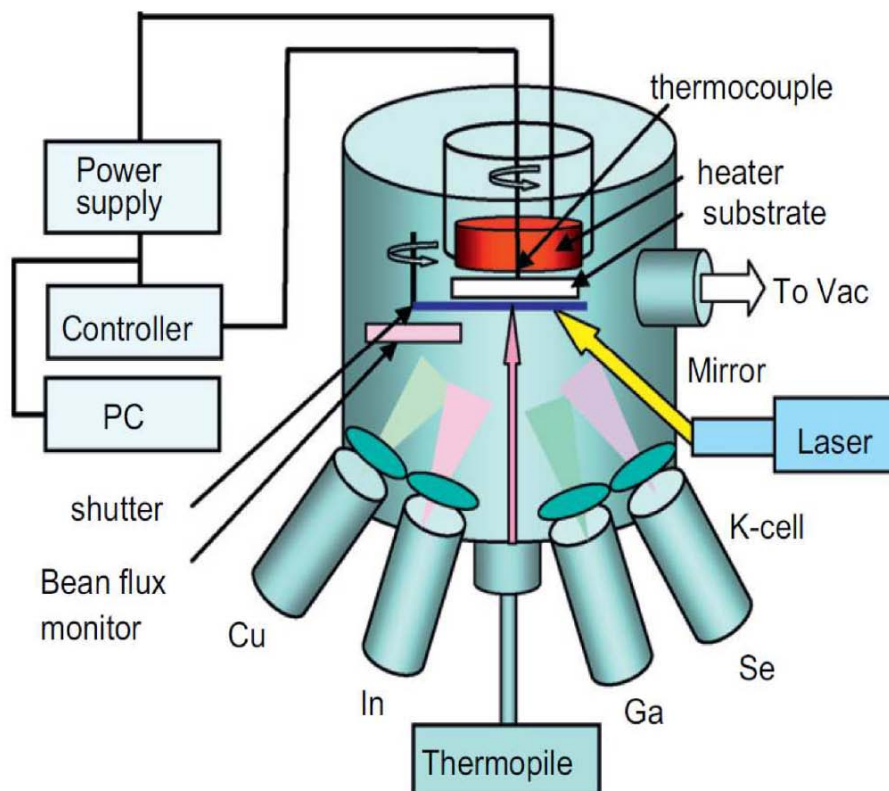


Figure 11 : Schéma du système LAD et le système de trois étapes co-évaporation conventionnel.

II.2.4 Ablation laser

L'ablation laser « Pulsed Laser Deposition : PLD » est l'une des techniques très puissante utilisée quand il s'agit d'un contrôle de la composition chimique d'un alliage ou d'un composé à élaborer. Un faisceau laser à haute énergie bombarde à travers une lentille en quartz, le matériau source disposé sous la forme d'une pastille. La lentille permet de focaliser le faisceau laser dans une seule zone de la pastille cible (figure 12). L'intensité du laser approche 10^8 à 10^{15} W/cm². L'inconvénient majeur de cette technique se manifeste dans le fait qu'elle ne peut pas être applicable aux grandes surfaces puisque la zone de dépôt uniforme est très limitée.

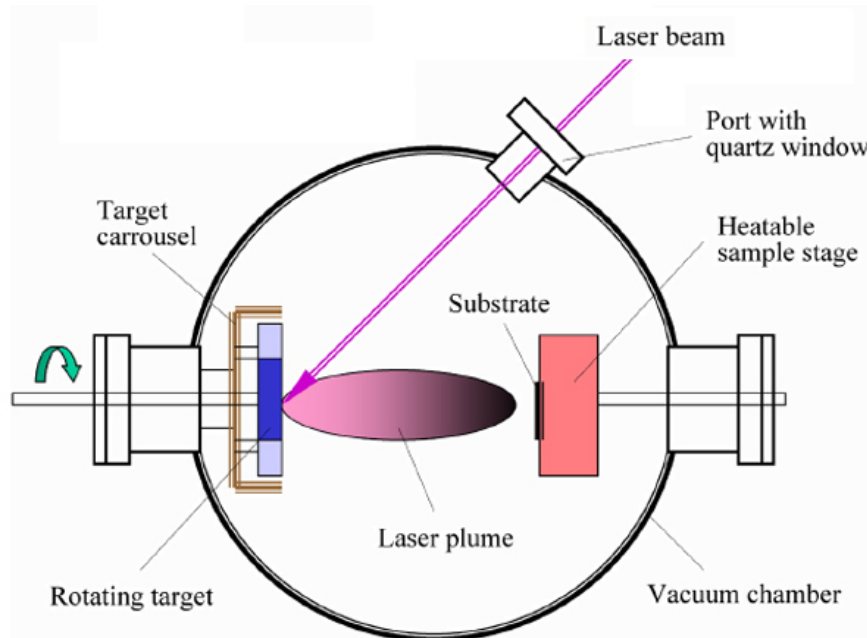


Figure 12 : Schéma synoptique d'un bâti de dépôt de couches minces par ablation laser (PLD).

A. Yoshida et al. [41,42] ont déposé du CuInSe_2 par ablation laser dans les conditions expérimentales suivantes : Une longueur d'onde de 308 nm, une largeur de l'impulsion : 17 ns, une énergie d'impulsion de 120 mJ, un vide de 10^{-3} Torr et une distance cible-substrat variable entre 15 à 60 mm ainsi qu'une température de substrat de 550 °C. Ils ont obtenu des couches chalcopyrites sans phases secondaires et quasi-stœchiométriques. P. Victor et al. [43] ont réalisé des compositions proches de celle de la cible. La conductivité varie entre 10^{-5} et 40 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹. Les couches ont montré une transition de type n au type p lorsqu'elles deviennent riches en Se. Le dispositif expérimental est montré sur la figure 13.

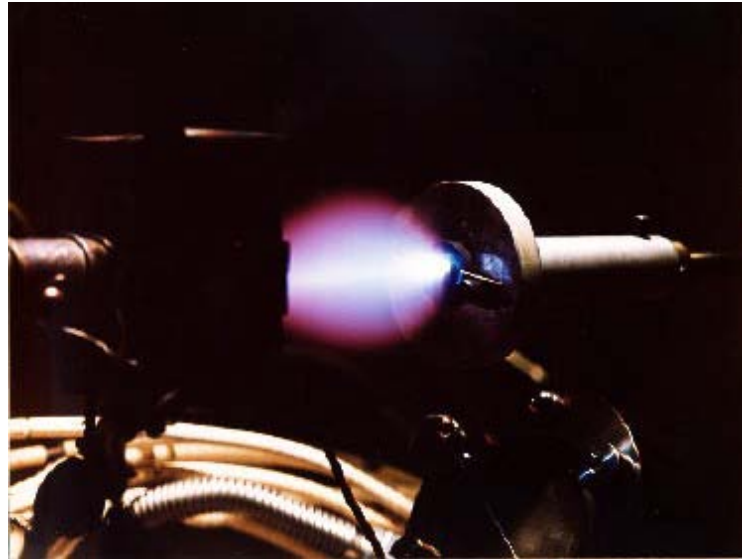


Figure 13 : Dispositif de dépôt par l'ablation laser (PLD).

II.2.5. Pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation, qui a l'origine était décrit comme « désintégration cathodique » par William Robert Grove en 1852 [44], a été renommé par John Thompson en 1921 par « pulvérisation cathodique ». De très nombreuses études ont été effectuées et ont permis de pousser très loin la compréhension de la physique de base du processus. Grâce à un grand nombre d'avantages, la pulvérisation cathodique est largement utilisée dans différents domaines d'applications en nanosciences, en optique et en physique des nanomatériaux. A l'heure actuelle, la technique de la pulvérisation cathodique est la technique d'élaboration de couches minces la plus répandue dans les laboratoires. Elle est très appréciée pour sa rapidité de mise en œuvre, sa flexibilité, la possibilité de faire varier rapidement un grand nombre de paramètres de dépôt. Par ailleurs, elle est très utilisée industriellement, ce qui facilite les transferts de technologies lorsqu'on veut optimiser les paramètres de dépôt des matériaux absorbeurs. Elle permet d'obtenir en couches minces des dépôts à la fois d'absorbeurs aussi bien que des oxydes transparents conducteurs en utilisant de faibles températures de substrat. Un dépôt réalisé à faible température de substrat est un atout majeur car on peut éviter les problèmes dus à la diffusion atomique des espèces chimiques à travers la structure envisagée.

II.2.5.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique repose sur un principe simple qui consiste à éjecter des particules d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés. Les particules éjectées se déposent ensuite sur un substrat placé en vis-à-vis de la cible sur lequel croît une couche mince (figure 14). Une différence de potentiel appliquée entre la cible et le porte-substrat provoque

l'ionisation du gaz de décharge. Le gaz utilisé est un gaz neutre appelé gaz de décharge, il s'agit en général de l'Argon en raison de son inertie chimique, sa faible énergie d'ionisation et son faible prix.

Le principe de pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible du matériau à déposer avec des ions très énergétiques pour arracher les atomes de la cible par collision mécanique simple ou multiple (figure 15). Ces atomes vont pouvoir se condenser sur un substrat pour former la couche mince.

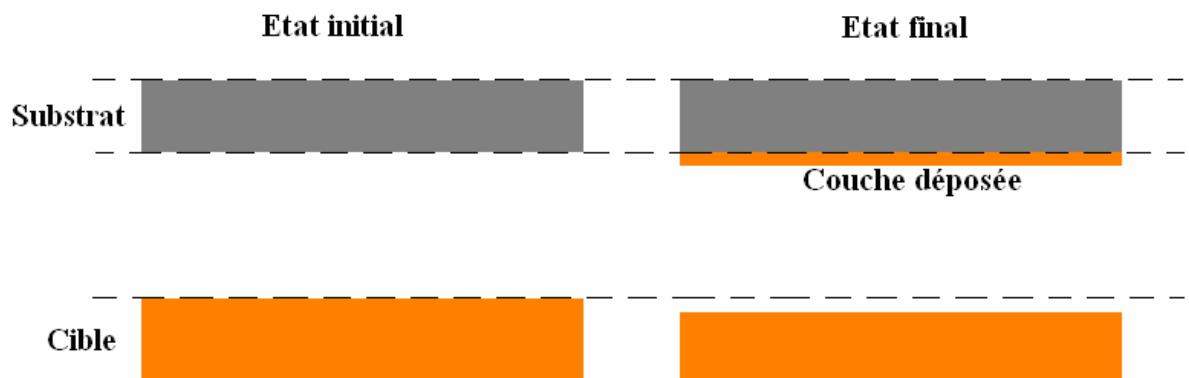


Figure 14 : Schéma de principe du dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique.

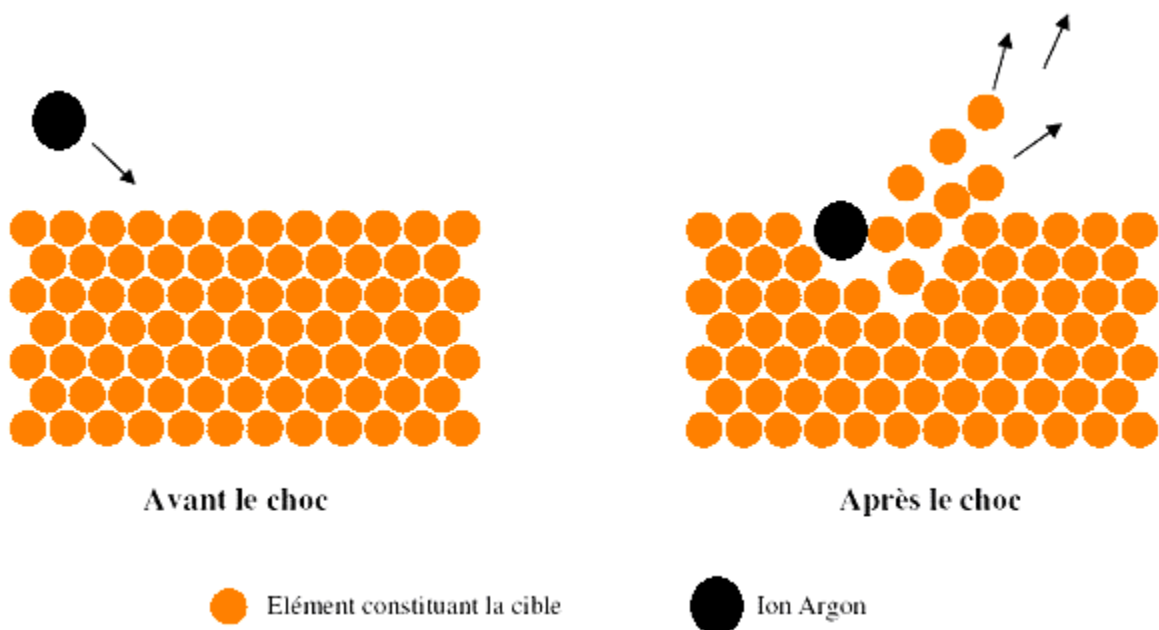


Figure 15 : Schéma du mécanisme de collision lors de la pulvérisation cathodique.

II.2.5.2. Mécanisme de la pulvérisation cathodique

Le matériau CuInSe_2 peut être obtenu par pulvérisation cathodique soit en utilisant des cibles élémentaires soit des cibles constituées de composés binaires, ternaires ou quaternaires [41]. Plusieurs systèmes de dépôt peuvent être énumérés comme suit :

- La pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC) classique,
- La pulvérisation cathodique DC pulsée à magnétron,
- La pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) à magnétron,

1. Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)

La pulvérisation cathodique DC, dont le principe est présenté sur la figure 16, est la technique la plus simple parmi les différents types de pulvérisation cathodique. Elle permet de déposer des couches minces de matériaux semi-conducteurs, simples ou composés, sur tous types de substrats.

Le plasma est créé en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes, l'anode (le porte substrat) qui est relié à la masse et la cathode constituée de la cible à pulvériser. Statistiquement, il y a toujours quelques électrons libres présents initialement dans le gaz et par conséquent dans la chambre. Sous la différence de potentiel appliqué, ils subissent des collisions avec les espèces neutres du gaz, créent des ions et des électrons et par la suite un plasma par effet d'avalanche. Une fraction des ions qui atteignent la cathode provoque une émission d'électrons secondaires qui à leur tour provoquent une ionisation des espèces neutres. Lorsque la différence de potentiel entre les électrodes permet que le nombre d'électrons secondaires émis soit égal au nombre d'ions produits, la décharge "plasma" s'entretient. La lumière provenant du plasma est due à la désexcitation des espèces ionisées. C'est au niveau de la cathode qu'a lieu la pulvérisation, provoquée par les cations attirés électriquement par le pôle négatif.

L'ion gazeux se neutralise à son arrivée dans la cible, provoquant, par collision mécanique, l'éjection de matière de la cible et aussi l'émission d'un électron secondaire. Les espèces pulvérisées se déposent par condensation sur le substrat (Figure 16).

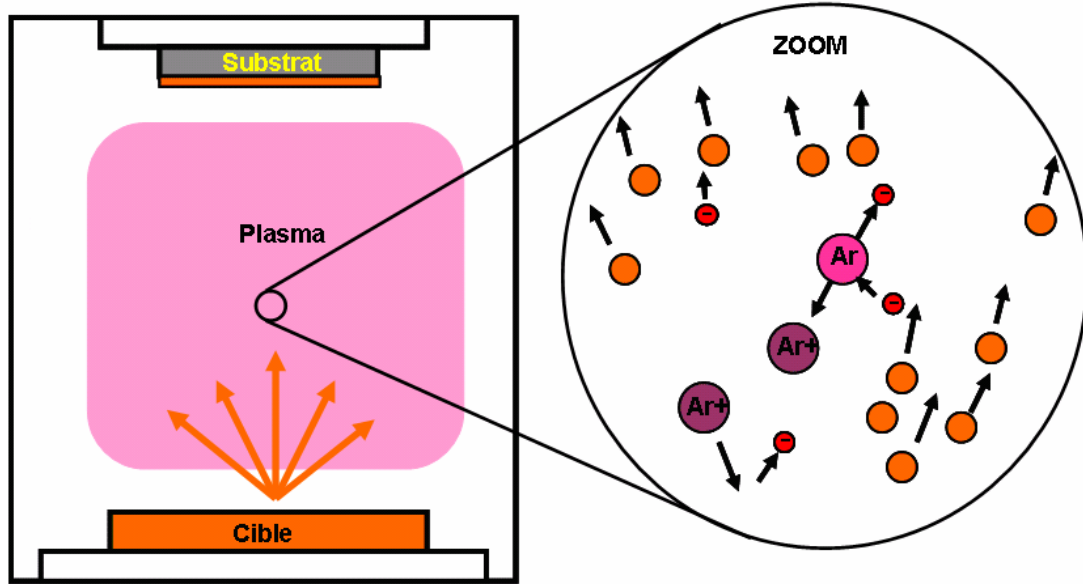


Figure 16 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC).

a. Taux de pulvérisation

Le rendement de transfert de la matière de la cible vers le substrat (taux de pulvérisation S) dépend de nombreux facteurs (à température et pression fixées) : le rapport entre les masses des atomes constituant la cible et ceux du gaz pulvérisateur, la vitesse et l'angle d'incidence de ces derniers, l'organisation des atomes de la cible (réseau cristallin) et des forces de cohésion du solide.

Ceci peut être résumé par la relation :

$$S = \frac{N_p}{N_i} \propto \varepsilon \cdot \frac{E}{U} \cdot \beta \left(\frac{M_t}{M_i} \right) \quad (10)$$

Avec

$$\beta = \frac{4 \cdot M_i \cdot M_t}{(M_i + M_t)^2} E \quad (11)$$

N_p : Nombre d'atomes pulvérisés.

M_t : masse de l'atome transféré.

N_i : Nombre d'ions incidents.

E : Energie cinétique de l'ion incident.

ε : Transfert d'énergie.

U : Chaleur de sublimation du matériau-cible.

M_i : Masse de l'ion incident.

$\beta \left(\frac{M_t}{M_i} \right)$ est une fonction pratiquement linéaire de $\frac{M_t}{M_i}$.

b. Libre parcours moyen d'une particule et la thermalisation

Les particules pulvérisées traversent un plasma composé essentiellement d'atomes d'argon neutre, avant d'atteindre le substrat. En fonction de la distance parcourue et de la pression du gaz, elles vont induire un certain nombre de collisions qui vont modifier leur énergie cinétique et leur direction. Il en résulte généralement une thermalisation des atomes pulvérisés en même temps qu'une augmentation de la température moyenne du gaz. La probabilité de collision est souvent exprimée grâce au libre parcours moyen d'une particule qui représente la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives.

c. Croissance des couches minces

Un atome arrivant à la surface du substrat migre pendant un certain temps sur celle-ci, passant d'un site d'adsorption à un autre, jusqu'à ce qu'il diffuse sur la surface ou il va interagir avec d'autres atomes adsorbés (nucléation de clusters) ou être réévaporé. Une partie des clusters formés va continuer à croître en dimension et devenir des îlots qui, à leur tour, vont coalescer pour former une couche mince (figure 17). Pendant la croissance, de petits groupes d'atomes (clusters) se forment par nucléation à la surface du substrat. Ces clusters continuent à croître pour former des îlots qui, en s'étendant, vont former une couche mince continue.

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, qui peuvent être décomposés de la manière suivante :

c.1. Formation d'amas : les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms faiblement liés. Les adatoms diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par retro-pulvérisation ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

c.2. Nucléation : ces amas, que l'on appelle « îlots ou noyaux », sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit que le seuil de nucléation a été franchi.

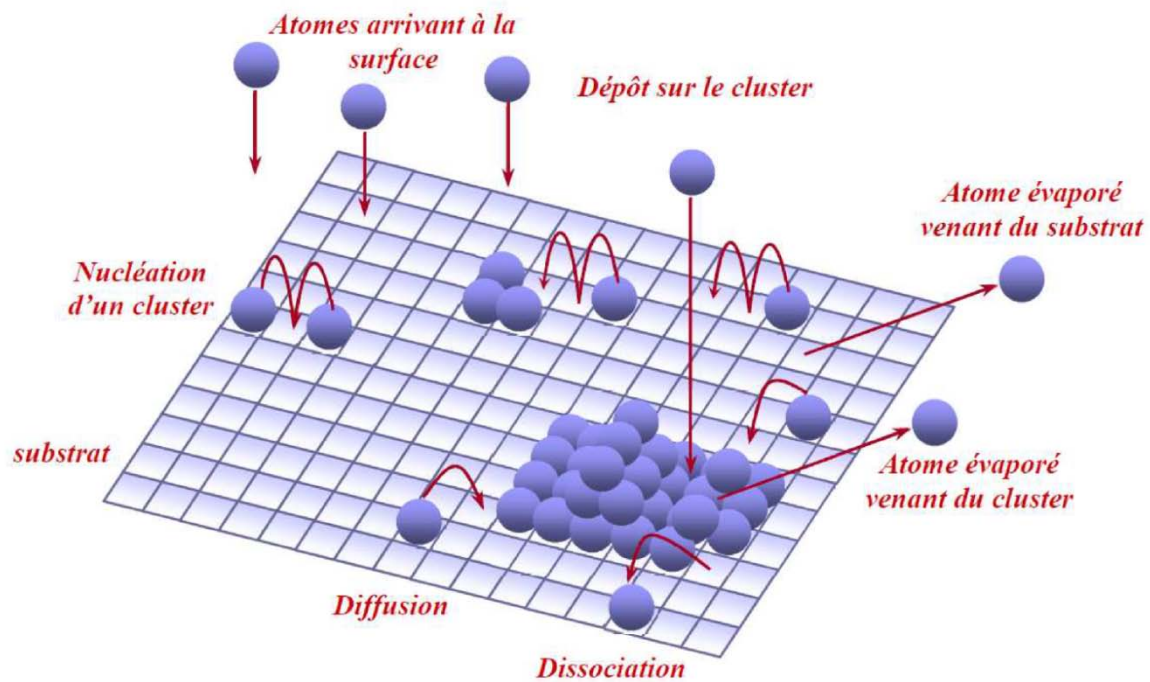


Figure 17 : Représentation de phénomènes conduisant à la croissance d'une couche mince.

c.3. Saturation : les îlots continuent à croître en nombre et en taille jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

c.4. Coalescence : les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. En effet, la taille des grains des films minces obtenus dépend de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes. En augmentant la température du substrat, on augmente la mobilité de surface des espèces adsorbées facilitant la coalescence et donc la formation d'une couche plutôt dense.

d. Effet magnétron

Dans le cas d'une décharge de type diode, et pour de basses pressions, le libre parcours moyen des électrons secondaires émis par la cible est suffisamment important pour ne pas leur permettre d'ioniser efficacement les atomes du gaz. Par conséquent, ce type de décharge ne peut fonctionner qu'avec des pressions élevées. Ainsi, le transport de la vapeur pulvérisée vers le substrat s'effectue selon un régime diffusif, qui sera responsable d'une faible vitesse et d'une mauvaise qualité du dépôt. De plus, ce type de configuration nécessite une tension d'amorçage assez élevée.

Pour remédier à ce problème, les cathodes magnétrons ont été développées pour piéger les électrons secondaires à leur voisinage afin d'augmenter le taux d'ionisation du gaz, et donc le rendement de pulvérisation, ce qui permet également de diminuer la tension d'amorçage et d'entretien de la décharge.

Cet effet magnétron est obtenu par l'implantation de deux aimants permanents de polarité inverse situés derrière la cible, de telle sorte que l'action combinée du champ électrique $\vec{E}$ (perpendiculaire à la surface de la cathode) et du champ magnétique $\vec{B}$ (parallèle à la surface de la cathode), permet de confiner les électrons. Au voisinage de la cathode, les deux champs donnent aux électrons des trajectoires complexes (cycloïde), superposition d'une trajectoire circulaire autour des lignes de champ magnétique et d'une vitesse de dérive orthogonale à $\vec{E}$ et à $\vec{B}$ (figure 18). Cette vitesse est définie par :

$$v_d = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{B^2} \quad (12)$$

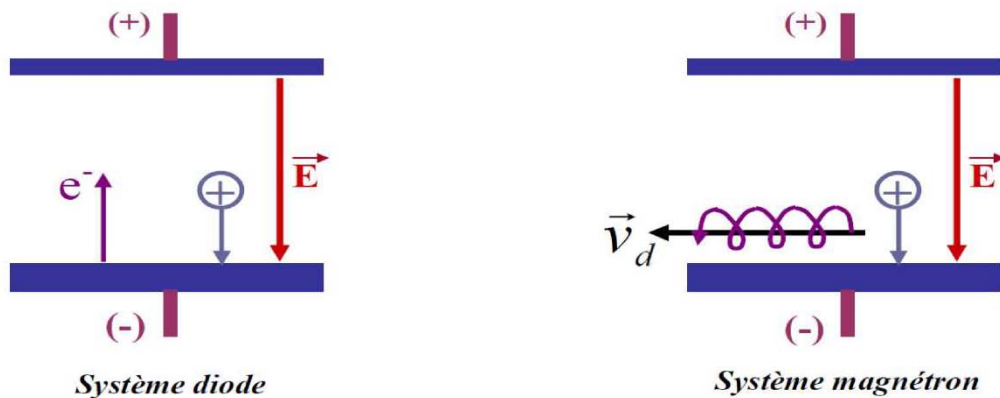


Figure 18 : Comparaison des trajectoires des électrons dans le cas d'un système diode et d'un système magnétron.

L'allure des lignes de champ magnétique pour une cathode circulaire est présentée sur la figure 19. Les lignes de champ (en noir sur la figure) sont radiales au niveau de la cathode. La vitesse de dérive est orthogonale. Le plasma est alors plus dense à l'endroit où le champ magnétique est plus intense.

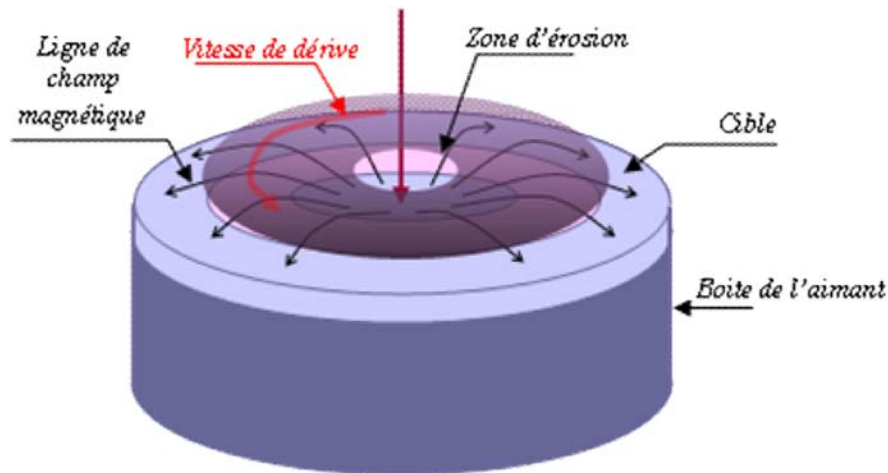


Figure 19 : Allure typique des lignes de champ magnétique sur la cathode magnétron circulaire.

En réalité, pour les cibles constituées des composées ternaires de CuInSe_2 , les procédés les plus connus pour élaborer des couches absorbantes sont : la pulvérisation cathodique DC pulsée à magnétron, la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) suivies généralement par une sélénisation. Nous allons présenter dans ce qui suit quelques résultats de la littérature concernant le dépôt des couches minces de CIS par ces procédés. Auparavant, nous commencerons par la présentation des phénomènes physiques propres à chaque procédé.

2. Pulvérisation cathodique DC pulsée à magnétron

Un générateur de courant continu DC simple pose les problèmes d'une efficacité de pulvérisation par rapport à un générateur en courant continu d'une pulsation bipolaire. Ce dernier contient un système d'aiguillage entre deux générateurs en courant continu simple. Le but est de fournir un signal bipolaire avec une pulsation à moyenne fréquence.

Lorsqu'il s'agit d'une pulsation bipolaire (figure 20), les charges s'accumulent sur le diélectrique au cours de la phase de polarisation négative de la cible. Le temps de claquage étant de l'ordre d'une dizaine de microsecondes et la phase de polarisation (τ_{on}) ne doit pas excéder cet ordre de grandeur. Une fois la décharge coupée, les électrons situés au voisinage

de la cible neutralisent les charges accumulées durant τ_{on} . Le déchargement complet dure également une dizaine de microsecondes (τ_{rev}). Cela amène des fréquences typiques de l'ordre de 50-100 kHz pour éviter le claquage du diélectrique.

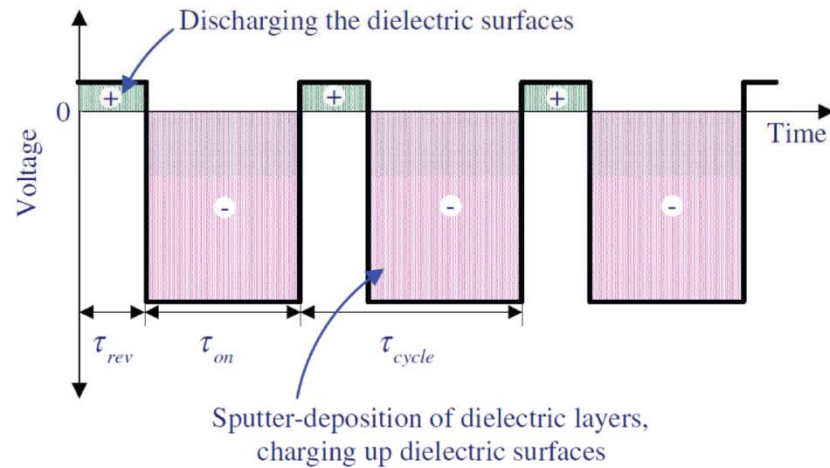


Figure 20 : Séquence du signal de la tension appliquée (cas idéal) pour la pulvérisation cathodique DC pulsée.

Le schéma de l'appareil DC pulsée à magnétron est illustré à la figure 21. Le système est constitué d'une chambre en acier inoxydable, le vide est assuré par une pompe à pellette (pompe primaire) reliée à une pompe turbo-moléculaire (pompe secondaire). Un magnétron circulaire sur lequel est fixée une cible constituée de poudre du matériau à déposer « la source ». La poudre est comprimée généralement à l'aide d'une presse hydraulique. Un système de deux sources d'alimentation fonctionnant en mode courant continu (DC) est utilisé pour alimenter la cathode. La pression du système est contrôlée à l'aide d'un manomètre « la jauge ». Le système est pompé pour obtenir une pression de l'ordre de 1×10^{-5} Pa. La déposition des couches minces est réalisée sur différents substrats chauffés ou à une température ambiante.

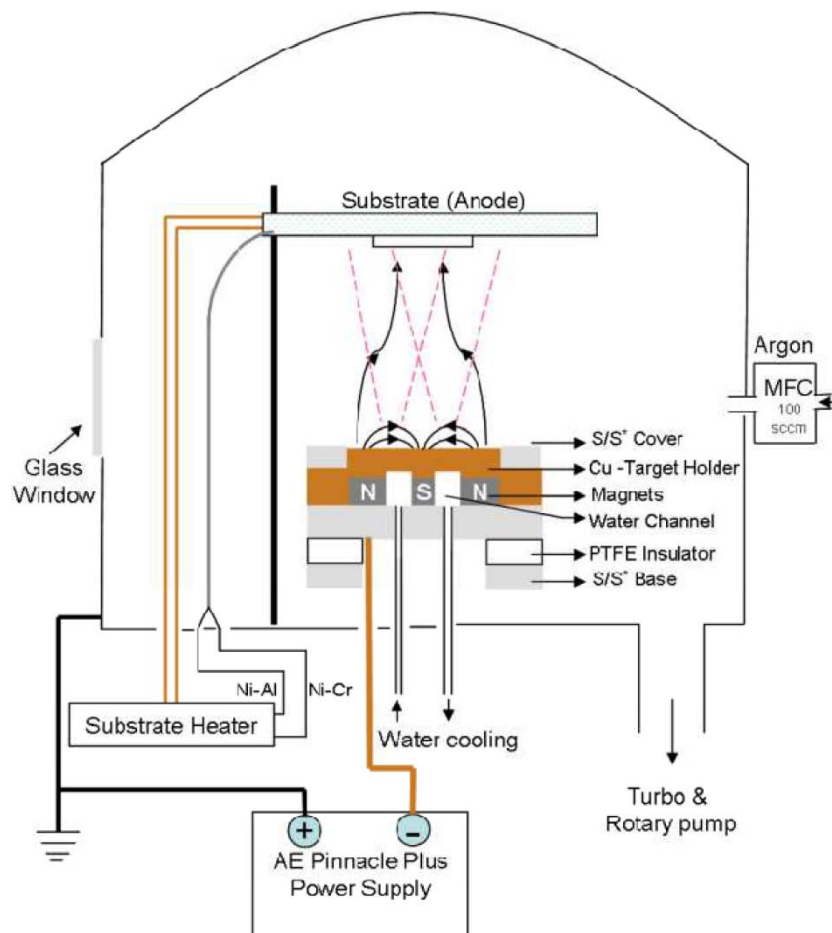


Figure 21 : Représentation schématique du bâti de pulvérisateur cathodique DC pulsée à magnétron.

Lors de la croissance des couches minces de CIGS par la pulvérisation cathodique DC pulsée : la puissance, la température de substrat, la taille de grains de la poudre utilisée pour la cible et le temps de dépôt sont les paramètres essentiels qu'on doit les optimiser pour obtenir des couches de CIGS de très bonne qualité. S. Karthikeyan *et al.* [45] ont élaboré des couches minces de CuInSe_2 par pulvérisation cathodique DC pulsée à magnétron sur des substrats de verre à température ambiante. Les échantillons obtenus sont de bonne qualité, proche de la stœchiométrie, de conductivité de type p, la taille moyenne des cristallites constituant les films varie entre 180-210 nm. La rugosité des couches obtenues dépend de la composition atomique de la poudre. Elle a une valeur minimale pour une source de poudre stœchiométrique. La figure 22 montre la morphologie des couches minces déposées par pulvérisation cathodique DC pulsée à magnétron à la température ambiante pour différentes compositions atomiques des éléments de la poudre, pour une poudre stœchiométrique et pour une poudre riche en Se ou In [45].

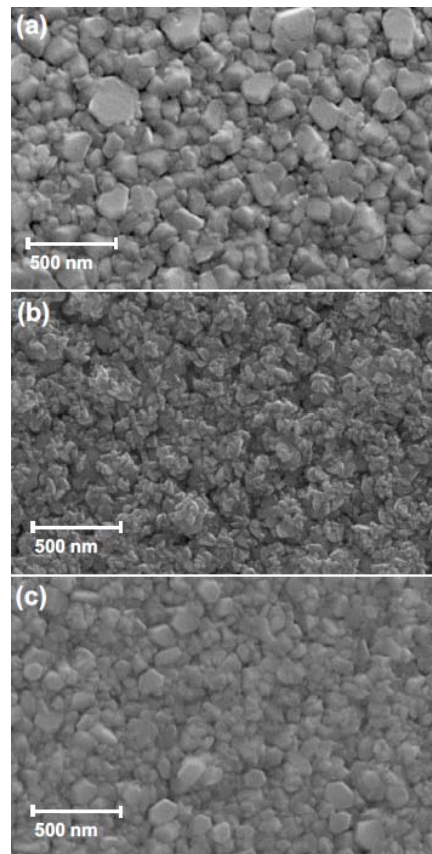


Figure 22 : Morphologie des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique DC pulsée, (a) à partir d'une poudre stœchiométrique, (b) pour une poudre riche en Se, (c) pour une poudre riche en In [45].

3. Pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) à magnétron

Le dépôt de matériau semi-conducteur par la pulvérisation diode en courant continu classique pose certains problèmes. Les électrons accumulés à la surface du porte substrat sont évacués par l'anode. La charge négative générée par les électrons, repousse les ions chargés négativement empêchant le dépôt. Pour remédier à ce problème le bâti de pulvérisation est équipé d'une alimentation RF.

Le principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence RF est représenté sur la figure 23, le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique alternatif à haute fréquence (13,56 MHz). Cette technique permet la pulvérisation de matériaux semi-conducteurs tels que les composés CuInSe_2 . Le principe de fonctionnement repose sur la différence de mobilité des électrons et des ions positifs dans un champ électrique alternatif à haute fréquence conduisant à une polarisation négative de la cible appelée tension d'auto-polarisation V_c . Les ions, contrairement aux électrons, sont pratiquement immobiles dans le

champ haute fréquence et ne sont sensibles qu'à la présence de la tension d'auto-polarisation, entraînant ainsi la pulvérisation de la cible en la chargeant positivement. Les électrons, sensibles au champ haute fréquence, neutralisent la cible durant l'alternance négative.

La technique de pulvérisation cathodique RF présente plusieurs avantages. Les dépôts obtenus sont très homogènes en densité et en épaisseur, une cristallisation de haute qualité ainsi que la possibilité de déposer sur des substrats de faibles températures de dépôt. Par contre, si la vitesse de dépôt est élevée, elle peut nuire à l'arrangement atomique des films déposés et produire un écart à la stœchiométrie du dépôt envisagé. Le réajustement des paramètres de dépôt tels que : la puissance du générateur, la température du substrat, la distance cible-substrat, la pression du gaz (argon et/ou oxygène) dans l'enceinte, permet d'optimiser la qualité des couches élaborées.

La représentation schématique du bâti de pulvérisation cathodique RF à magnétron est montrée à la figure 24.

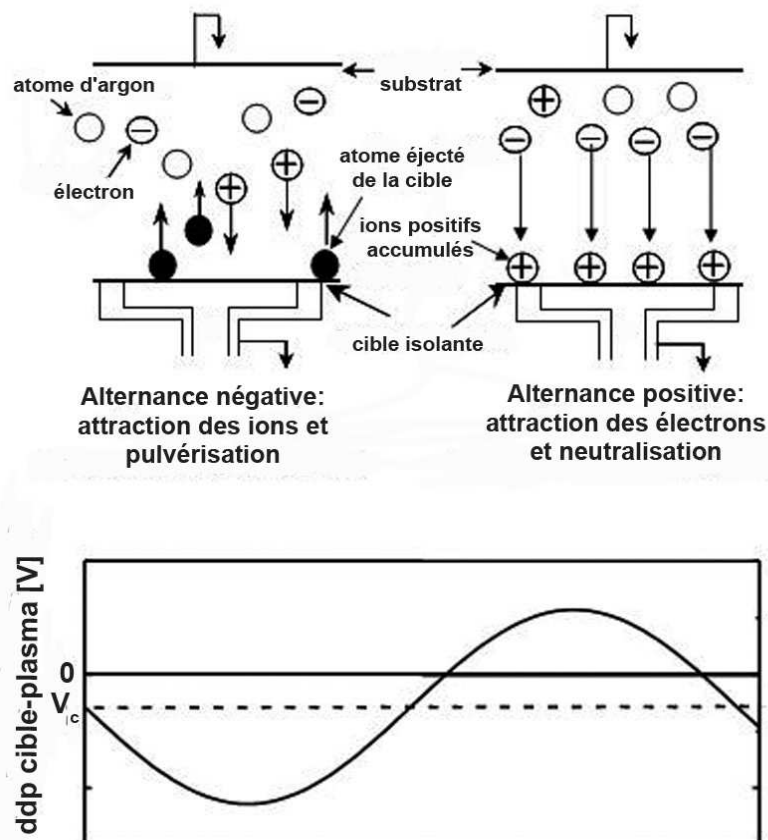


Figure 23 : Principe de la pulvérisation cathodique RF.

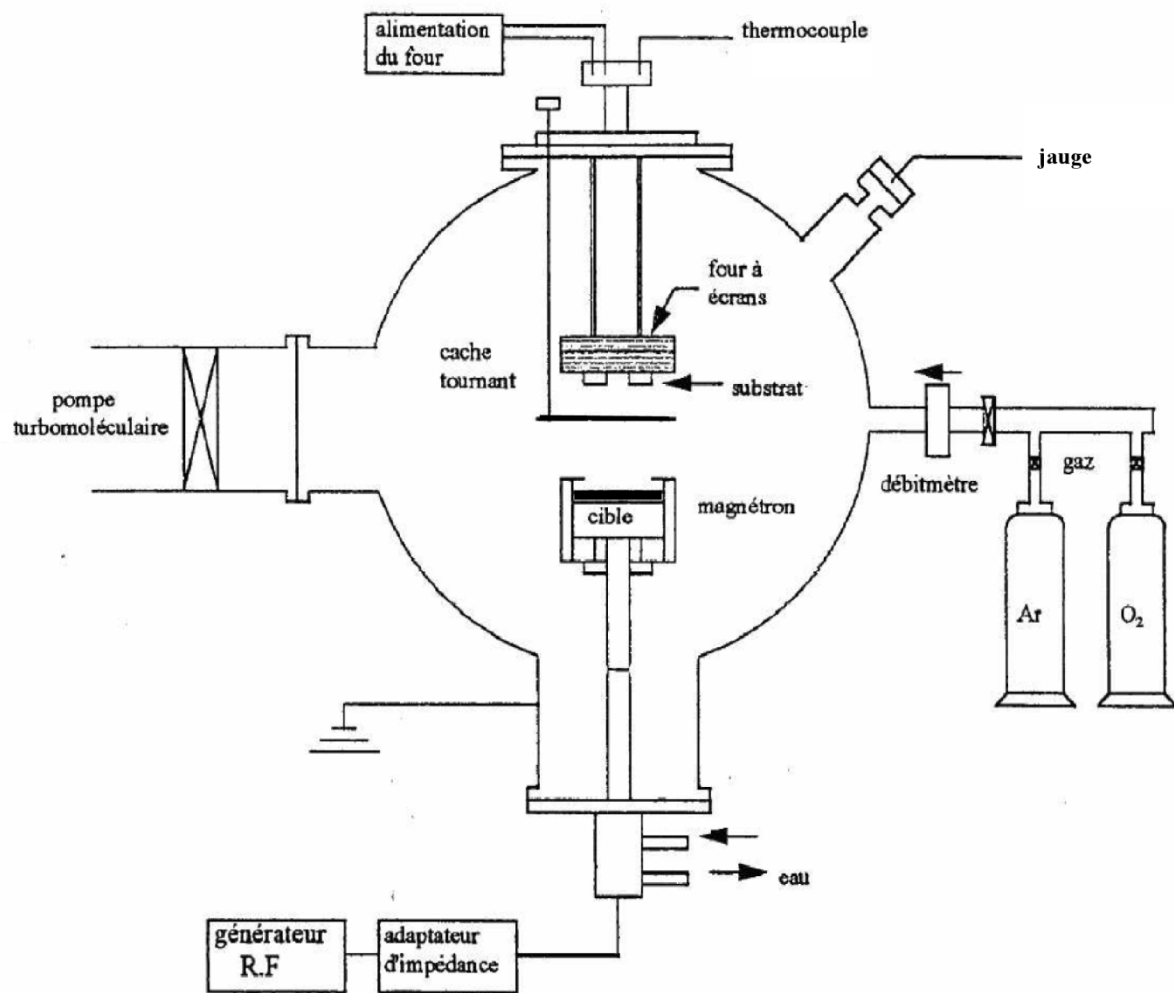


Figure 24 : Représentation schématique du bâti de pulvérisation cathodique RF à magnétron.

La déposition des couches minces de CuInSe_2 par pulvérisation cathodique radiofréquence a débuté en 1980. Le groupe de J. Piekoszewski *et al.* [46] ont déposés des couches minces de CuInSe_2 à partir d'une poudre synthétisée par les éléments : Cu, In et Se de pureté 5N. Pour une certaine température de recuit de la poudre, cette dernière est tassée à l'aide d'une presse hydraulique pour fabriquer une cible à pulvériser. Toutes les couches de CuInSe_2 obtenues sont de structure chalcopyrite. La taille moyenne des cristallites des couches a été estimée à $1\mu\text{m}$, les résistivités varient dans la gamme de $0.3 \text{ à } 2\Omega\text{cm}$ et la mobilité des porteurs est de l'ordre de $6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Après la déposition d'une couche de CdS par évaporation thermique sur les couches CuInSe_2 obtenues, la cellule CIS/CdS donne un rendement de conversion de 5% [46].

Les paramètres de dépôt et leurs dépendances de la température de substrat au cours de la croissance par pulvérisation cathodique radiofréquence ont été étudiés par différents auteurs [46-49]. Il a été rapporté que la qualité des couches dépend fortement de la température de substrat. Muller *et al.* [47] ont étudié la composition, la morphologie et les propriétés optiques des couches de CuInSe_2 déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence. Leurs résultats montrent que pour des températures de substrat inférieures à 200 °C, les couches obtenues sont de meilleure qualité, avec une composition atomique proche de la stœchiométrique (Figure 25). Par ailleurs pour les couches minces déposées à des températures plus élevées, elles présentent une diminution remarquable de la composition atomique de Sélénium, due à la ré-évaporation du Se pendant la pulvérisation.

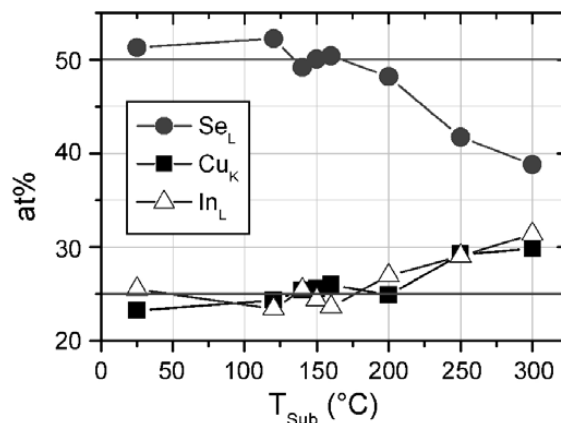


Figure 25 : Résultats d'EDS Pour des couches minces de CIS (Les épaisseurs sont approximativement de 0.8 μm) [47].

L'augmentation de la température de substrat provoque aussi un changement net de la morphologie en surface. A partir des images SEM, des îlots apparaissent en surface pour une température de substrat de 300 °C, induisant ainsi une phase secondaire Cu_{2-x}Se (figure 26(a)).

En effet, des mesures AFM (Atomic Force Microscopy) ont été effectuées pour estimer la taille des grains des couches déposées par pulvérisation et leur rugosité. La taille moyenne des grains a été estimée à 50 nm (figure 26(b)) avec une épaisseur de couche de 2.7 μm et $T_{\text{sub}} = 125^\circ\text{C}$. Les îlots formés sur la surface de la couche ont approximativement un diamètre moyen de 250 nm [47].

L'énergie du gap $E_g = 1.00 \div 1.01 \text{ eV}$ a été déterminée par l'extrapolation de la portion linéaire de la courbe de transmission mesurée pour des couches de CIS déposées par

pulvérisation à la température ambiante (figure 27(a)). Cette énergie varie en fonction de la température de substrat. Lorsque la température de substrat dépasse 200 °C, l'énergie de gap diminue progressivement (exemple : $E_g = 0.83$ eV pour $T_{sub} = 300$ °C) ((Figure 27(b)) [47].

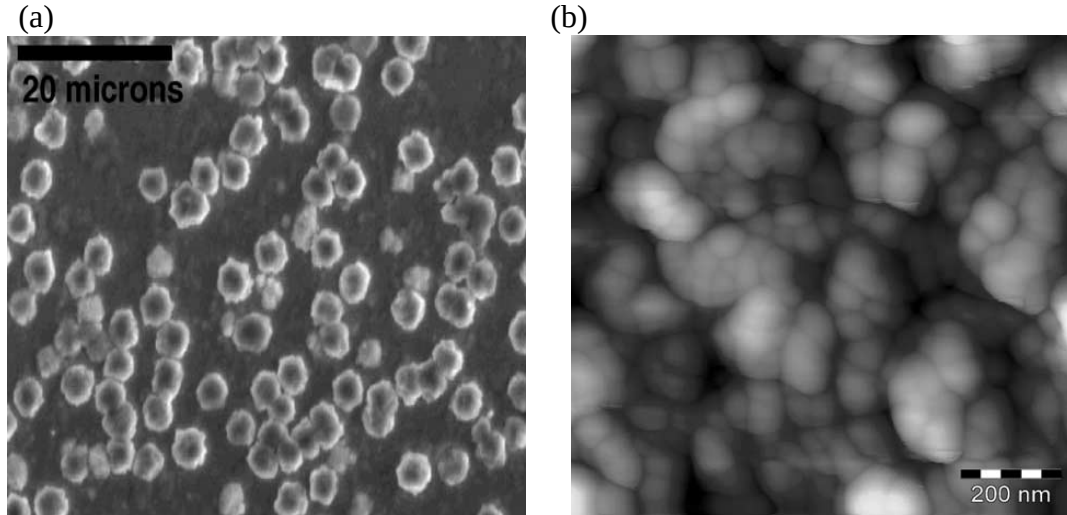


Figure 26 : (a) Images SEM en surface des couches minces de CIS avec la phase secondaire (Cu_{2-x}Se), $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$,
(b) Image AFM d'une couche CIS (l'échelle de la hauteur linéaire de l'image est 60 nm).

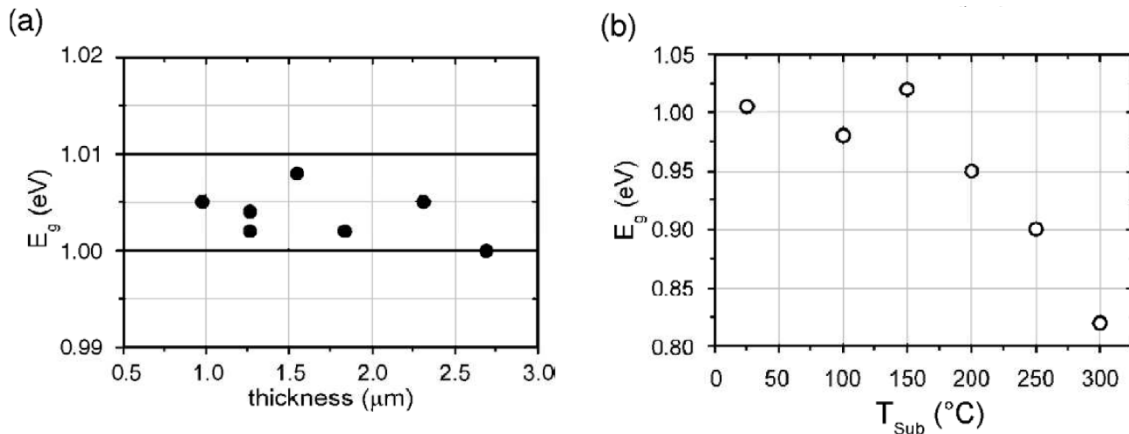
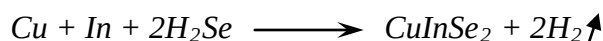


Figure 27 : Valeur du gap optique E_g pour des couches minces de CIS (a) à température ambiante (b) chauffées à des températures jusqu'à 300°C.

Par ailleurs d'autres chercheurs ont utilisé cette technique de pulvérisation pour élaborer des couches CuInSe_2 mais en rajoutant une procédure supplémentaire qui est la Sélénisation. Cette façon de faire a été entreprise pour la première fois pour l'élaboration de couches CuInSe_2 en 1953 [50]. Actuellement, elle est considérée comme l'une des procédures les plus sollicitées pour l'élaboration d'absorbeur CuInSe_2 . Son principe consiste à diffuser

« introduire » des atomes de sélénium dans des couches Cu-In élaborées préalablement par pulvérisation cathodique ou par évaporation thermique. La diffusion des atomes de sélénium est effectuée par le biais de traitements thermiques des couches Cu-In sous atmosphère de gaz H_2Se . Basol *et al.* [51,52] ont réalisé des couches CuInSe_2 avec sélénisation des couches Cu-In sous atmosphère de H_2Se . Les cellules solaires fabriquées à partir de ces couches affichent un rendement de 11%.

La réaction de sélénisation s'écrit :



Le matériau CuInSe_2 peut être obtenu par pulvérisation en utilisant des cibles élémentaires où des cibles constituées de composés binaires, ternaires ou quaternaires [53]. Dans le premier cas, la méthode met en jeu la formation, à faible température de croissance, d'un précurseur In_2Se_3 suivi de celle de Cu et Se à des températures plus élevées pour obtenir le matériau CuInSe_2 final. Par contre, la pulvérisation à partir de cibles constituées de composés (binaires, ternaires ou quaternaires), toujours à faibles températures de substrat ($T_c < 200\text{ }^\circ\text{C}$) est suivie d'une recristallisation par sélénisation à des températures élevées ($\approx 500\text{ }^\circ\text{C}$). Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir d'un mélange de cibles Cu(In,Ga)Se_2 et Cu_2Se . La figure 28, montre quelques techniques de sélénisation utilisées pour obtenir des couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 .

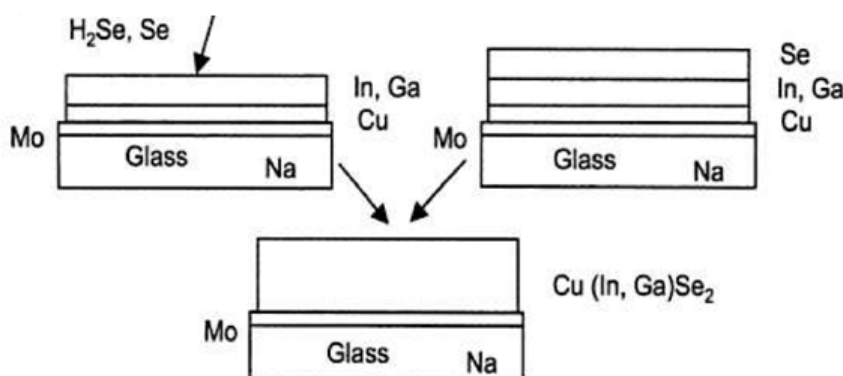


Figure 28 : Technique de sélénisation pour l'obtention de couches minces de Cu(In,Ga)Se_2

Récemment, C.Y. Su *et al.* [54] ont déposé des couches minces Cu(In,Ga)Se_2 par une méthode en deux étapes. Dans la première étape, un précurseur métallique de CuInGa est déposé sur un substrat de verre par pulvérisation cathodique en courant direct DC à

magnétron, à la température ambiante, à partir d'une cible contenant un alliage du composé ternaire $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}$. Dans la deuxième étape, l'introduction des atomes de sélénium est effectuée par le biais de traitement thermique « Sélénisation ». La vapeur de Se est fournie par l'échauffement de la poudre de Se à la température 380°C . Le profil d'échauffement pour le processus de la sélénisation est représenté à la figure 29. Ils ont noté que la surface de la couche CIGS obtenue dépend essentiellement de la densité de puissance de pulvérisation et aussi de la morphologie de la surface de la couche du précurseur CuInGa déposée préalablement.

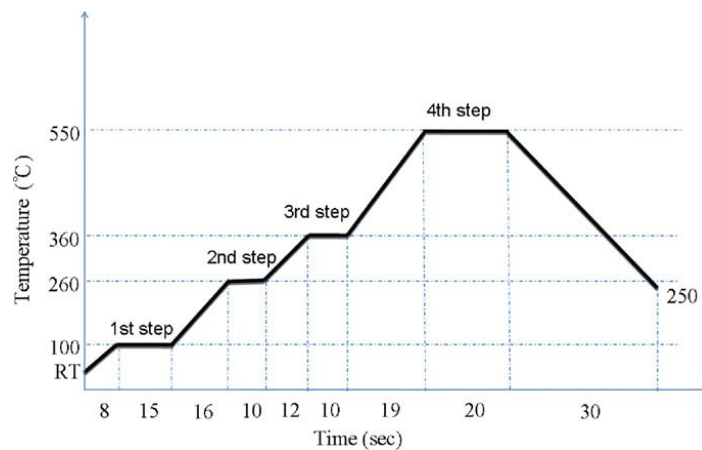


Figure 29 : Profil d'échauffement du processus de la sélénisation [54].

II.2.6. Dépôt séquentielle

Le dépôt séquentiel est une autre alternative de dépôt par évaporation thermique largement utilisé pour les matériaux CIGS. La croissance commence par le dépôt d'une couche des précurseurs métalliques par pulvérisation cathodique suivie par une sélénisation à hautes températures. Zweigart et al. [55] ont étudié deux séquences : $\text{GaSe}_x/\text{Cu}/\text{InSe}_x$ et $\text{Cu}/\text{InSe}_x/\text{GaSe}_x$. Ainsi, ils ont observé que les propriétés d'adhérence de la couche étaient bien meilleures dans le premier cas. Gabor et al. [56] ont montré qu'il était possible de débiter le dépôt à partir de composés $(\text{In,Ga})\text{Se}_3$. Ensuite, le cuivre diffuserait dans la couche sous atmosphère de sélénium jusqu'à l'obtention d'une composition riche en cuivre. Par la suite, l'ajout d'une quantité de (In,Ga) permettait d'atteindre la composition quasi-stœchiométrique. Cette technique constitue le principal procédé industriel de fabrication de photopile en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se_2 . La dégradation des équipements suite à la sélénisation à hautes températures constitue un des inconvénients majeur de ce procédé. La figure 30 illustre la chaîne de la croissance par ce procédé.

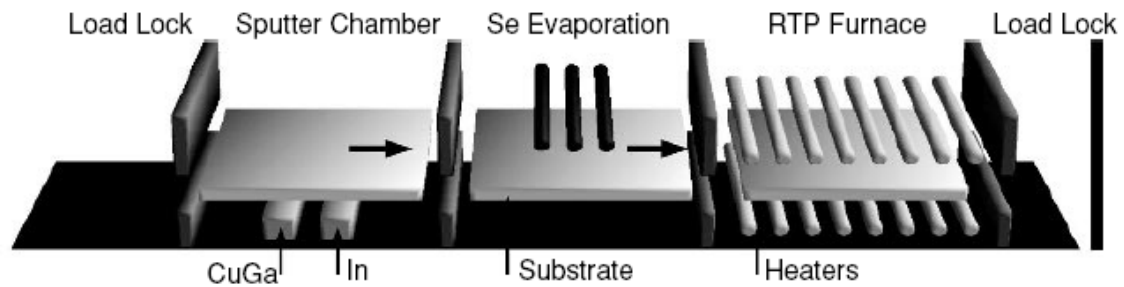


Figure 30 : Dépôt séquentiel de Cu(In,Ga)Se_2 .

Malgré les bons résultats trouvés par ces auteurs, en termes de qualité des couches de CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 déposées par la technique de pulvérisation cathodique DC ou radiofréquence, l'optimisation de la qualité de ces dernières élaborées par le même procédé de dépôt, reste un sujet très peu traité surtout dans le cas de l'utilisation d'une cible tassée et constituée de poudre de CIGS. C'est une des raisons qui nous a permis de choisir cet axe de recherche comme sujet de notre travail de thèse.

III. Conclusion

Dans cette partie bibliographique nous avons exposé les techniques de dépôt les plus répandues dans l'élaboration de films de CIGS en couches minces, à savoir les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) et les techniques PVD (Physical Vapor Deposition). Parmi les techniques de dépôt présentées, notre choix s'est porté sur la pulvérisation cathodique radiofréquence à magnétron, grâce à son faible coût et à la facilité de sa mise en œuvre. La pulvérisation cathodique RF est une technique de dépôt extrêmement courante dans l'industrie. L'optimisation de ce procédé est nécessaire pour arriver à déposer des couches de CIGS de qualité satisfaisante. Dans ce but nous tenterons dans le dernier chapitre de mieux comprendre le fonctionnement de ce procédé pour déposer des absorbeurs de CIGS en couche mince et en grande surface. Très peu d'études ont été publiées sur le sujet.

Références du chapitre III

- [1] J. F. Guillemoles; Thin Solid Films 387 (2001) 251.
- [2] M. C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin and S. Duchemin; Thin Solid Films 324 (1998) 115.
- [3] G. Orsal, N. Romain, M. C. Artaud and S. Duchemin; IEEE Transactions on Electron Devices, 46 (1999) 2098.
- [4] N. Romain, G. Orsal, M. C. Artaud and S. Duchemin; Solid State Phenomena 67 (1999) 373.
- [5] G. Orsal, N. Romain, M. C. Artaud, S. Rushworth and S. Duchemin; Thin Solid Films 361 (2000) 135.
- [6] J.L. Vossen, W. Kern, Thin Film Process II , Academic press, Boston, USA, 1991, pp.369.
- [7] M. Burgelman, Thin film solar cells by screen printing technology, Proceedings of the Workshop Micro-technology and Thermal Problems in Electronics, The Summer School. Technical University of Lodz, 1998 ; pp. 129.
- [8] J. E. May; Journal of the Electrochemical Society 112 (1965) 710.
- [9] T. H. Wang, T. F. Ciszek, M. Page, Y. Yan, R. Bauer, Q. Wang, J. Casey, R. Reedy, R. Matson, R. Ahrenkiel and M. M. Al-Jassim; Conference Record of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, 15 (2000) 138.
- [10] Wang, T. F. Ciszek, M. R. Page, R. E. Bauer, Q. Wang and M. D. Landry; Conference Record of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, 2002, pp. 94.
- [11] T. L. Chu, Sh. S. Chu, C. P. Chien and D. H. Lo; J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2020.
- [12] G. Massé and K. Djessas; Thin Solid Films 237 (1994) 129.
- [13] K. Guenoun, K. Djessas and G. Massé; J. Appl. Phys. 84 (1998) 589.
- [14] G. Massé, K. Djessas, K. Guenoun and F. Guastavino; 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Nice, 1995.
- [15] G. Massé, K. Guenoun, K. Djessas and F. Gustavino; Thin Solid Films, 293 (1997) 45.

- [16] A. Jäger-Waldau, N. Meyer, T. Weiss, S. Fiechter, M. Ch. Lux-Steiner, K. Tempelhoff and W. Richter; Jpn. Appl. Phys. 37 (1998) 1617.
- [17] K. Guenoun, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 1997.
- [18] F.C. Walsh, Trans. Inst. Metal. Finish, 69 (1991) 107.
- [19] D. Barker, F.C. Walsh, Trans. Inst. Metal. Finish, 69 (1991) 158.
- [20] C.R.K. Rao, D.C. Trivedi, Coord. Chem. Rev., 249 (2005) 613.
- [21] S. Bodea, Thèse de Doctorat, Univ. Joseph Fourier-Grenoble 1, France (2000).
- [22] M. Fahoum ; F. Ghraibi, M. Aggour, A. Ennaoui, Ann. Chim. Sci. Mat., 23 (1998) 373.
- [23] K.T.L De Silva, W.A.A. Priyantha, J.K.D.S. Jayanetti, B.D.Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films, 382 (2001) 158.
- [24] F.C. Walsh, Trans. Inst. Metal. Finish, 69 (1991) 107.
- [25] S. Bodea, Thèse de Doctorat, Univ. Joseph Fourier-Grenoble 1, France, 2000.
- [26] M. Fahoum ; F. Ghraibi, M. Aggour, A. Ennaoui, Ann. Chim. Sci. Mat., 23 (1998) 373.
- [27] R.N. Bhattacharya, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2040.
- [28] D. Pottier, G. Maurin. J. Appl. Electrochem., 19 (1989) 361.
- [29] A. Ihlal, K. Bouabid, D. Soubane, M. Nya, O. Ait Taleb-Ali, Y. Amira, A. Outzourhit, G. Nouet, Thin Solid Films, 515 (2007) 5852.
- [30] Y. Ueno, H. Kawai, T. Sugiura, H. Minourai, Thin Solid Films, 157 (1988) 159.
- [31] S.N. Sahu, R.D.L. Kristensen, D.Haneman, Sol. Energ. Mat., 18 (1989) 385.
- [32] H. Tayaa, Thèse de Doctorat, Univ. Toulouse, France, 1992.
- [33] K. Ouwaouit, Thèse de Doctorat, Univ. Sud Toulon, France, 2007.
- [34] H. L. Hwang, C. C. Tu, J. S. Maa and C. Y. Sun; Sol. Energy Mat. 2 (1980) 433.
- [35] Zhao-Hui Li, Eou Sik Cho, Sang Jik Kwon, Current Applied Physics 11 (2011) 6.
- [36] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwal and H. W. Schock; J. Appl. Phys. 73 (1983) 2902.

- [37] M. Powalla, B. Dimmler, Thin Solid Films 387 (2001) 251.
- [38] R.A. Mickelson, W.S. Chen, Proc. 16th IEEE Photov. Sol. Ener. Conf., New York, 1983, pp. 781.
- [39] T. Markvart, L. Castañer, “Solar Cells Materials, Manufacture and operation”, Elsevier, 2005.
- [40] T. Nakada, S. Shirakata; Solar Energy Mat. Solar Cells 95 (2011) 1463.
- [41] A. Yoshida, N. Tanahashi, T. Tanaka, Y. Demizu, Y. Yamamoto and T. Yamaguchi; Solar Energy Mat. Solar Cells 50 (1998) 7.
- [42] S. Kuranouchi, A. Yosbida; Thin Solid Films 343 (1999) 123.
- [43] P. Victor, J. Nagaraju and S. B. Krupanichi; Solid State Communications 116 (12) (2000) 649.
- [44] T.N. Blanton, D.K. Chatterjee; Thin Solid films 256 (1992) 59.
- [45] S. Karthikeyan, A.E. Hill, R.D. Pilkington, J.S. Cowpe, J. Hisek, D. Bagnall; Thin Solid Films 519 (2011) 3107.
- [46] J. Piekoszewski, J.J. Loferski, R. beaulieu, J. beall, B. Roessler, J. Sewchun; Solar Energ. Mat. 3 (1980) 363.
- [47] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt; Thin Solid Films 496 (2006) 364.
- [48] P.M.P Salomé, A.F. da Cunha, Materials Science Forum 587 (2008) 323.
- [49] T. Yamaguchi, J. appl. Phys., 69 (1991) 7714.
- [50] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Meyer, G.Z. Storger, Anorg. Allgem. Chem., 271 (1953) 153.
- [51] B.M. Basol, V.K. Kapur, R.C. Kullberg, 9th Ann. Rev. Meet. SERI/CP-213-3495, Lakewood, Co, (1989) 73.
- [52] B.M. Basol, V.K. Kapur, A. Halani, C. Leidholm; Sol. Energ. Mat. Sol. C., 29 (1993) 163.

- [53] M. A. Contreras, T. J. Gillespie, C. H. Marshall, T. Berens, R. N. Bhattacharya, D. L. Schulz, C. J. Curtis, D. S. Ginley, K. Ramanathan and R. Noufi; 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelone, (1997) 2354.
- [54] C.Y. Su, W.H. Ho, H.C. Lin, C.Y. Nieh, S.C. Liang, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 95 (2011) 261.
- [55] S. Zweigart, G. Bilger and H. W. Schock; 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice, (1995) 1991.
- [56] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D. W. Niles and R. Noufi; Proc. 12th European Photov. Sol. Energ. Conf. Amsterdam, (1994) 939.

CHAPITRE IV

**Etude des performances
de la cellule solaire originale superstrate
Zn/In₂Se₃/Cu(In,Ga)Se₂/SnO₂:F/Verre**

Chapitre IV

Etude des performances de la cellule solaire originale superstrate

$\text{Zn}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$

(Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans un journal international : **I. Bouchama**, K. Djessas, F. Djahli, A. Bouloufa, "Simulation approach for studying the performances of original superstrate CIGS thin films solar cells", **Thin Solid Films**, 519 (2011) 7280).

I. Introduction

Ce chapitre présente une première partie de nos travaux de recherche. Il porte essentiellement sur l'étude, par modélisation numérique, d'une cellule solaire originale en couches minces dans la configuration superstrate, de type : $\text{Zn}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$, à l'aide de l'outil de simulation AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structure in one Dimension). Le but principal recherché est de déterminer les performances photovoltaïques de la photopile envisagée à partir des propriétés physiques des différentes couches la constituant. Notre contribution est essentiellement la prévision, par la simulation, des conditions optimales d'élaboration de ces cellules pour obtenir les meilleurs rendements de conversion. Cette démarche permet de démontrer qu'il est possible de substituer les approches conventionnelles qui sont fondées généralement sur l'expérience et l'intuition par une étude prévisionnelle. Jusqu'à présent les rendements élevés, ont été obtenus sur des hétérostructures classiques (substrate) de type : $\text{Al}(\text{Ni})/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}/\text{Mo}/\text{Verre}$, éclairées par la face avant du côté $\text{ZnO}:\text{Al}$. Malheureusement, ces performances sont obtenues à partir d'un équipement lourd et sophistiqué pour leur fabrication, nécessitant en plus l'utilisation d'une couche tampon intermédiaire contenant du cadmium, élément polluant pour l'environnement. La cellule superstrate que nous nous sommes proposé d'étudier offre un double avantage par rapport à la cellule classique. Le premier avantage réside dans sa simplicité de mise en œuvre, autrement dit, le nombre de couches la constituant est nettement réduit, ce qui conduit à un coût beaucoup plus faible pour sa fabrication. Le second avantage est la possibilité d'éliminer la

couche tampon de CdS pour la remplacer par une couche de In_2Se_3 ou In_2S_3 tout en offrant une encapsulation plus aisée du capteur.

Depuis quelques années les recherches ont montré qu'on associe stabilité et haut rendement de conversion dans les cellules solaires, la filière CIGS se détache nettement des autres par ses performances et souvent sa simplicité de mise en œuvre. Les performances de ces matériaux en couches minces polycristallines sont étroitement liées à leurs croissance cristalline (taille, orientation des cristallites, etc.) et par conséquent à la technique d'élaboration. Les cellules photovoltaïques en couches minces dans la configuration substrate à base de composés CIGS ont atteint les plus hauts rendements de conversion. Elles affichent un rendement très proche de 20% : cellules réalisées au laboratoire NREL (National Renewable Energy Laboratory) [1]. Par ailleurs, moins de travaux de recherche ont été menés pour l'optimisation des cellules dans la configuration superstrate à base de composés CIGS. Sur ce type de cellule, actuellement, les rendements ont atteint des valeurs modestes. Des rendements de 9% [2] et 12.8% [3] ont été obtenus en laboratoire pour des cellules superstrate avec des absorbeurs de CIGS élaborés respectivement, par la technique faible coût : la CSVT (Close-Spaced Vapor Transport), et par le procédé lourd et onéreux : la Co-évaporation.

Dans le cas de la cellule substrate classique, la jonction p-n est située près de la face avant « illuminée » de la cellule. Les grilles de connexion sont placées sur les couches conductrices avant et arrière. Ce genre de structure est simple, elle est utilisée dans l'industrie depuis fort longtemps. Seulement, elle présente des inconvénients certains :

- Ombrage partiel de la cellule par la grille de métallisation face avant,
- La zone de charge d'espace est loin de la surface fortement éclairée,
- Problèmes rencontrés dans l'étape de l'encapsulation.

II. Structure de la cellule solaire superstrate étudiée

Le schéma de principe de la cellule solaire superstrate que nous avons étudiée est donné dans la figure 1. Cette structure a été fabriquée et développée par le groupe de recherche du Professeur K. Djessas – au Laboratoire PROMES/CNRS, Université de Perpignan-France. Elle est conçue à partir d'une hétérostructure en couches minces de la façon suivante : contact arrière Zn/buffer (couche diffusante) In_2Se_3 /absorbeur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ /couche transparente conductrice (fenêtre optique) $\text{SnO}_2:\text{F}$ /substrat de Verre. L'absorbeur a été élaboré par CSVT et la couche tampon In_2Se_3 , qui est en fait la couche diffusante, a été déposée par CSS. Cette dernière a été utilisée et déposée pour différentes températures de substrat, entre 200 et 400°C, dans le but de former dans CIGS une couche d'ODC (Ordered defect compounds) de

conductivité de type n. La présence de ces composés est attribuée à l'interdiffusion atomique des espèces chimiques qui se produit exactement à l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$. K. Djessas et autres [4] et G. Gordillo [5] ont énormément contribué à améliorer les performances de ces hétérostructures $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$. Les rendements de conversion affichés restent toujours faibles devant les derniers records affichés en laboratoire [6]. Justement, c'est une des raisons qui nous a poussé à étudier cette structure par modélisation et simulation des différents éléments la constituant, et par conséquent optimiser ses performances.

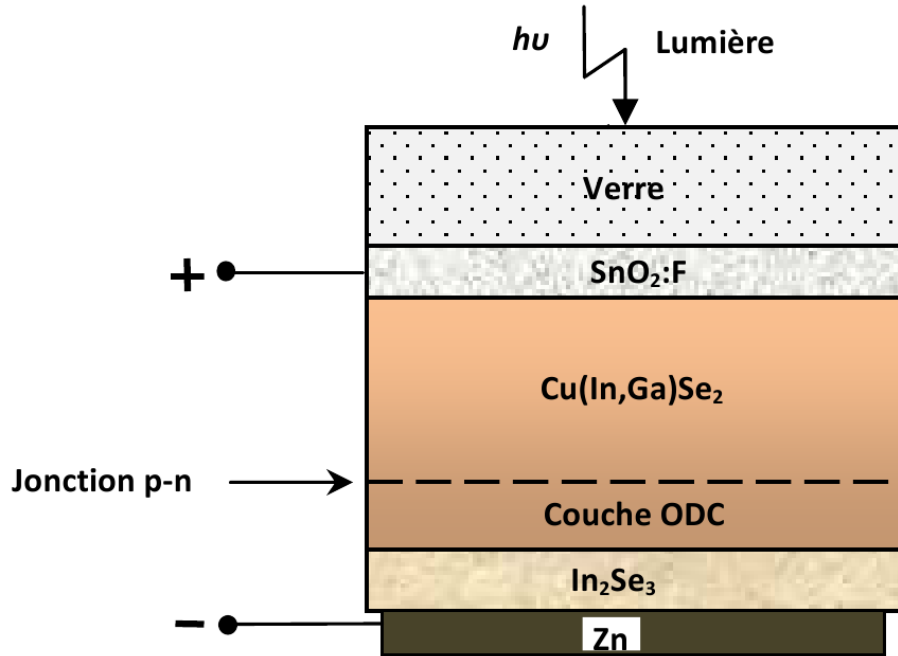


Figure 1 : Schéma de principe d'une cellule solaire superstrate fabriquée au laboratoire CNRS-PROMES-PERPIGNAN.

III. Formation de la couche ODC dans l'absorbeur p-CIGS

Dans la littérature, plusieurs hypothèses ont été proposées pour interpréter la formation de la jonction p-n dans les couples $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$ et $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIGS}$. Récemment, S. Gall *et autres* [7] ont essayé d'expliquer la formation de la jonction p-n dans le couple $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$ à partir du diagramme de phase du système Cu-In-Se et de la diffusion atomique du cuivre vers In_2Se_3 provenant du CIGS. Ils pensent que pour une concentration significative du cuivre, l'incorporation du cuivre dans la structure cristalline d' In_2Se_3 forme une solution solide, donnant naissance aux composés ODC (Ordered Defect Compounds). On peut citer par exemple CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, etc.

D'après les travaux expérimentaux effectués par K. Djessas *et autres* [8-10] sur les structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$, le dépôt de l' In_2Se_3 , ou plus généralement (In,Se), sur

une couche CIGS crée une jonction p-n à l'intérieur de la couche absorbante p-CIGS près de $\text{SnO}_2:\text{F}$. En éclairant à travers $\text{SnO}_2:\text{F}$, un important photovoltage, près de 600 mV, est obtenue. La formation de la jonction p-n est spontanée, si l' In_2Se_3 est déposé par CSS sur CIGS portée à des températures supérieures à 300°C. La jonction p-n dans le couple $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$ est une pseudo-homojonction créée spontanément par inter-diffusion d'atomes intrinsèques, essentiellement du cuivre et de l'indium, provenant des deux couches minces (In,Se) et CIGS [11]. La formation de cette pseudo-homojonction est due à la conversion du type p au type n dans une partie de l'absorbeur p-CIGS.

Lors de ces processus de diffusion, de nombreux défauts ponctuels se créent au sein des composées CIGS. Leurs fortes concentration, supérieure à celle des porteurs libres, contribuent d'une manière ou d'une autre au dopage des composées CIGS (de type n ou type p). Ainsi, parmi ces défauts, Zunger et autres [12,13] ont montré que l'énergie de formation des défauts ponctuels In_{Cu} n'est pas faible et que son niveau donneur est en fait un donneur profond (250 meV). Par contre, les défauts complexes $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$ ont des énergies de formation très faibles et même négatives pour $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{++})$ avec des niveaux donneurs très peu profonds. Cela est dû à une énergie électrostatique très attractive entre les défauts ponctuels V_{Cu} et In_{Cu} . Ces défauts complexes sont très stables et peuvent même être arrangés en un réseau secondaire dans la matrice CIGS, comme l'illustre la figure 2. Ils entraînent la formation des composées ODC, intrinsèques, généralement stables et de conductivité de type n. Une particularité intéressante des ces défauts est l'absence des niveaux profonds et le glissement du niveau de In_{Cu} vers le minimum de la bande de conduction par une force électrostatique entre les deux composants du défaut $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$. Un électron emprisonné sur In_{Cu} « voit » la charge négative V_{Cu}^- , par conséquent son énergie de liaison avec In_{Cu} est diminuée, comparée à son énergie de liaison avec V_{Cu}^- .

L'existence des complexes $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$ pourrait expliquer facilement le dopage de type n, dans une partie de la couche de CIGS. Ces défauts seraient formés par la diffusion du cuivre et de l'Indium au cours de la croissance des couches ou de traitement thermique de la structure (Cf. section V.2 Chapitre I). La diffusivité très importante du cuivre dans l' In_2Se_3 induit une concentration très élevée de lacunes de cuivre (V_{Cu}) dans une partie de l'absorbeur CIGS près d' In_2Se_3 . Les lacunes de cuivre ainsi créées, sont immédiatement compensées par l'action de la diffusion de l'Indium de In_2Se_3 dans l'absorbeur. A partir des calculs de Zunger [13], les associations entre les défauts ponctuels, dues à une énergie électrostatique attractive, entraînent la formation des paires de défauts.

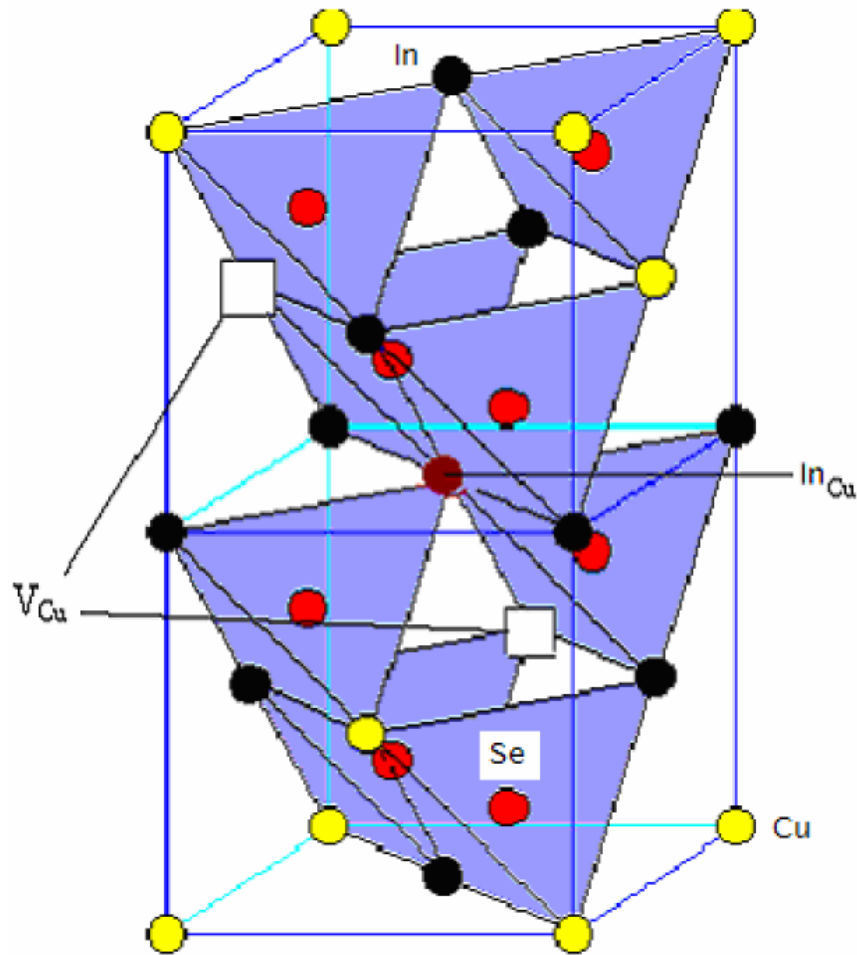


Figure 2 : Modèle structural d'une paire de défauts ($2V_{Cu} + In_{Cu}$) dans une matrice de $CuInSe_2$ proposé par Zunger et autres [14]

IV. Simulation de la structure superstrate à base de CIGS

La modélisation des structures photovoltaïques a commencé au début des années 80. Les logiciels couramment utilisés dans le domaine photovoltaïque pour la simulation des structures à base de CIGS sont des logiciels unidimensionnels comme PC-1D. Ainsi plusieurs laboratoires ont développé leur propre logiciel de simulation. Les plus connus sont AMPS-1D développé à l'Université de Pynnsylvania par l'équipe du professeur Steve Fonash [15], et le D-AMPS qui est une version plus détaillée que le précédent. Il prend en compte la réflectivité et la texturisation de surface des faces avant et arrière.

Par la suite, d'autres logiciels ont apparus, comme le logiciel ASPIN de l'Université Ljubljana (Smoke et Furlan, 1992), ASA de l'Université Technologique de Delft (Zeman et al., 1997), SCAPS-1D de ELIS - Université de Gent (Prof. Marc Burgelman) et dernièrement le logiciel AFORS-HET conçu spécialement pour simuler les cellules solaires à hétérojonctions [16]. Ils permettent la simulation 1D d'un dispositif reposant sur les

mécanismes de recombinaison de type SRH et Auger à l'équilibre thermodynamique et sous éclairage. Pour la simulation en 2D, on peut citer le logiciel à deux dimensions DESSIS développé par ISE TCAD à Zurich.

La modélisation numérique nous permet de comprendre, en détail, le fonctionnement de la cellule solaire superstrate en couche mince $\text{Zn/In}_2\text{Se}_3/\text{n-ODC/p-CIGS/SnO}_2\text{:F/Verre}$. En effet, le simulateur unidimensionnel AMPS-1D a été largement utilisé dans le cadre de ce travail afin d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule, en vue d'obtenir un rendement de conversion maximum et de minimiser les pertes.

V. Choix des paramètres de la simulation

Le fonctionnement de la cellule solaire peut être décrit en résolvant l'équation de Poisson et les équations de continuité des électrons et des trous en fonction de la position x . L'AMPS-1D simule le fonctionnement de la cellule solaire par la résolution du couplage de ces équations, en se basant sur les statistiques de recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall) [15].

Ainsi, avant d'entamer notre travail de simulation, nous avons dû introduire tous les paramètres des couches constituant la structure, ce qui revient à introduire toutes les propriétés physiques de ces dernières. Les choix des paramètres reposent principalement sur les travaux expérimentaux de caractérisation réalisés au laboratoire PROMES et sur des données générales que l'on a trouvées dans la littérature [17]. Les vitesses de recombinaison en surface des électrons et des trous ont été fixées à 10^7 cm.s^{-1} . Le rayonnement solaire AM 1.5G a été utilisé en tant que source d'éclairage avec une puissance de 100 mW/cm^2 . La réflexion aux niveaux des contacts avant et arrière a été fixée à 0,1 et 1, respectivement. La valeur du coefficient d'absorption de la couche absorbante a été relevée à partir des mesures optiques des couches de CIGS préparées par la technique CSVT [18]. Les autres paramètres de simulation sont donnés dans le tableau 1.

VI. Etude de l'hétérostructure Metal/ In_2Se_3 /ODC/p-CIGS/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /Verre

Cette étude est destinée à comprendre, en détail, le fonctionnement de la cellule solaire $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS/SnO}_2\text{:F}$ et à explorer séparément l'influence des paramètres de chaque région constituant la structure. Parmi ces régions, on peut distinguer la couche absorbante CIGS, la couche buffer In_2Se_3 et les couches transparentes et conductrices avant et arrière. La formation de la couche ODC dans le volume de l'absorbeur CIGS ayant déjà été abordée

précédemment, nous étudierons son influence simultanément avec la couche absorbante p-CIGS.

Paramètres	Couches minces	
	p-CIGS	n-In ₂ Se ₃
ε_r [-]	13.6	10
χ [eV]	4.1	3.8
E_g [eV]	1.18	2.4
μ_e [cm ² /Vs]	50	50
μ_h [cm ² /Vs]	12	12
N_c [cm ⁻³]	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
N_v [cm ⁻³]	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
N_A [cm ⁻³]	1.0×10^{16}	0
N_D [cm ⁻³]	0	1.0×10^{18}
σ_e [cm ²]	10^{-13}	10^{-17}
σ_h [cm ²]	10^{-15}	10^{-12}

Tableau 1 : Les paramètres utilisés pour simuler la cellule solaire superstrate à base de CIGS.

VI.1. Influence de l'épaisseur de l'absorbeur p-CIGS sur les performances de la cellule solaire superstrate

Comme mentionné précédemment, il est indispensable d'introduire, dans notre modèle numérique, une couche de défauts ODC avec une conductivité de type n. Le but essentiel est de présenter une analyse par modélisation de l'impact de cette existence sur les caractéristiques de la cellule superstrate en couches minces à base de CIGS. Pour cela, une simulation de la caractéristique courant-tension a été obtenue en variant l'épaisseur de la couche p-CIGS dans la structure, tout en maintenant à chaque fois l'épaisseur totale des deux couches p-CIGS et ODC égale à 4 μm . Les paramètres photovoltaïques obtenus : la tension de circuit-ouvert (V_{co}), la densité du courant de court-circuit (J_{cc}), le Facteur de Forme (FF) et le rendement de conversion (η) sont récapitulés dans le tableau 2. On constate que le rendement augmente de 5 à 15.4%, quand, on a une diminution significative de l'épaisseur de l'absorbeur p-CIGS dans la structure de 2 à 0.1 μm . Le gain en rendement est principalement dû à l'augmentation de J_{cc} , qui varie de 9.4 à 31 mA/cm².

L'épaisseur de l'absorbeur (μm)	J_{cc} (mA/cm^2)	V_{co} (V)	FF (%)	η (%)
2	9.4	0.65	80.3	5
1	20.6	0.66	78	10.7
0.3	31	0.66	76.1	15.4

Tableau 2 : Les paramètres photovoltaïques obtenus par modélisation de la cellule solaire superstrate à base de CIGS.

Pour clarifier cette dépendance, les performances de la cellule solaire en couches minces ont été étudiées sur une gamme de variation de l'épaisseur de la couche absorbante p-CIGS entre 50 et 4000 nm. On remarque que par l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante p-CIGS jusqu'à 300 nm, le rendement de la cellule superstrate augmente lui aussi mais rapidement, ensuite il diminue progressivement vers des valeurs minimales. La valeur optimale de l'épaisseur de la couche absorbante p-CIGS qui assure le meilleur rendement de conversion se situe entre 200 et 300 nm avec une concentration de porteurs de la couche ODC variant dans la gamme de 10^{12} - 10^{16} cm^{-3} , (voir la figure 3(a)).

Lorsque la couche p-CIGS est assez épaisse, la lumière absorbée dans le volume de l'absorbeur génère des porteurs dans les premiers nanomètres de la couche p-CIGS, souvent loin du champ électrique de la zone de charge d'espace (ZCE), près du contact avant de $\text{SnO}_2:\text{F}$. Il est donc difficile, pour les charges photogénérées, d'atteindre la zone de charge d'espace pour qu'elles puissent être propulsées par le champ électrique de la jonction. Par conséquent, afin d'améliorer la collecte, on est obligé de porter une attention très particulière à la recombinaison des porteurs à l'interface proche du contact $\text{SnO}_2:\text{F}$. Le Facteur de Forme (FF) et la tension V_{co} sont pratiquement inchangées en augmentant l'épaisseur de la couche p-CIGS (figure 3(b) et (d)). La densité du courant J_{cc} dépend fortement de l'épaisseur de l'absorbeur p-CIGS. Elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur p-CIGS. La diminution de la densité du courant J_{cc} n'était pas inattendue, car à travers le contact $\text{SnO}_2:\text{F}$ on a un maximum du rayonnement solaire dans la première épaisseur du volume de l'absorbeur près $\text{SnO}_2:\text{F}$. Ensuite la quantité de lumière est atténuée pour être perdue par la recombinaison dans le volume à des épaisseurs plus importantes (figure 3(c)).

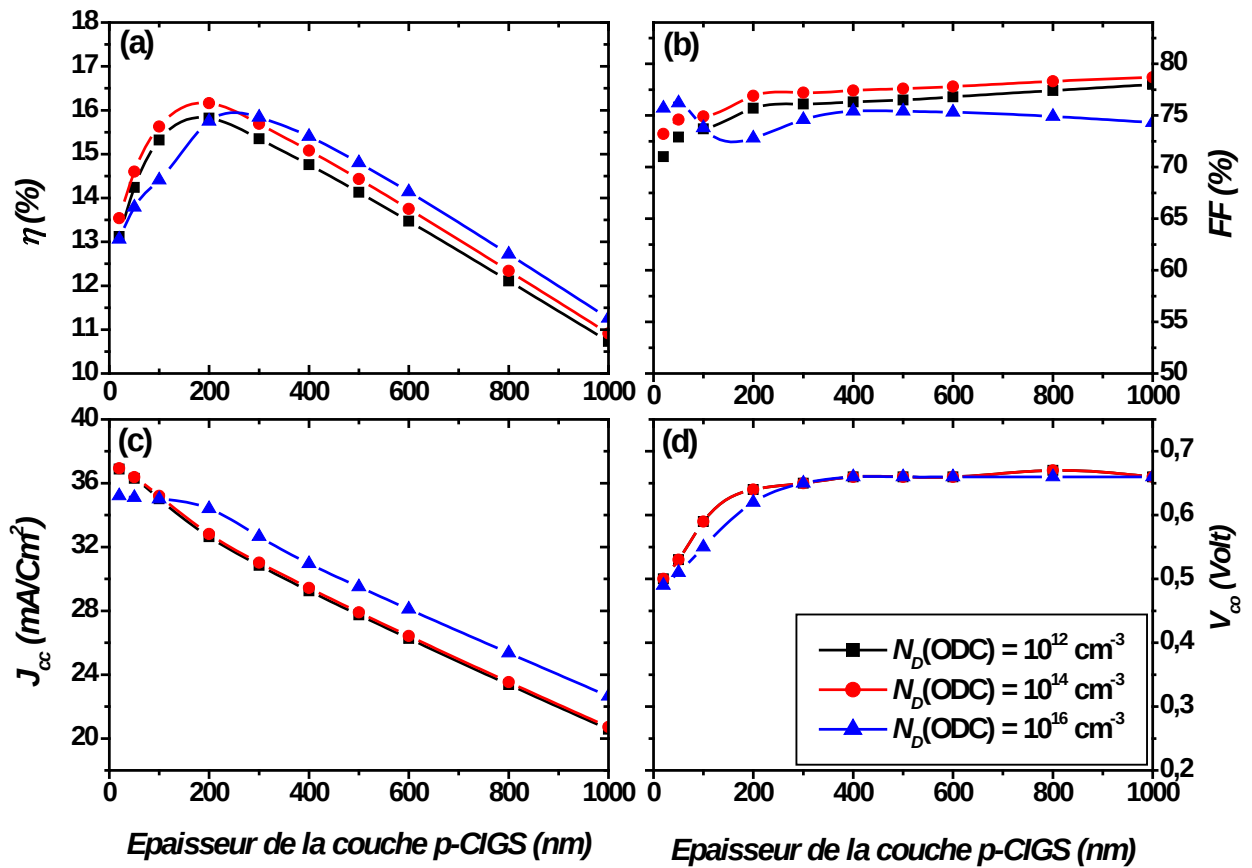


Figure 3 : Performances simulées (a) le rendement η , (b) le facteur de forme FF , (c) le courant de court-circuit J_{cc} et (d) la tension de circuit-ouvert V_{co} , pour une cellule solaire superstrate Zn/In₂Se₃/ODC/CIGS/SnO₂:F/Verre en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur CIGS, avec $N_D(ODC)$ variant entre 10^{12} et 10^{16} cm⁻³.

D'après la figure 4, le rendement quantique externe (QE) atteint une valeur maximale proche de 80% pour un éclairement de 100 mW/cm² et pour une épaisseur de l'absorbeur p-CIGS de 0,3 μ m. Il faut noter que la cellule a une faible réponse spectrale dans la zone de lumière bleue (partie de faible longueur d'onde), et une forte réponse dans la zone de lumière rouge. La transition se produit autour de 1,04 μ m, ce qui correspond à l'énergie de gap de la couche des composés ODC. Les pertes dans le cas des faibles longueurs d'onde peuvent être justifiées par une faible collecte dans la couche ODC de conductivité de type n ou par le taux de recombinaison qui est relativement élevé à l'interface ODC/In₂Se₃.

Les différents résultats montrent que les meilleurs rendements sont obtenus par l'optimisation de l'épaisseur de l'absorbeur p-CIGS. La question reste désormais posée si

cette optimisation est liée à la concentration des accepteurs de la couche p-CIGS. Le niveau de dopage de l'absorbeur p-CIGS change considérablement les niveaux des bandes d'énergies dans le volume de l'absorbeur. D'après le tracé du rendement de la figure 5, le niveau de dopage dans le volume de l'absorbeur n'a pas une grande influence sur le rendement de la cellule contrairement à l'influence de l'épaisseur. Par contre, le niveau de dopage est très important à l'interface p-CIGS/SnO₂:F à cause de la formation d'une hétérostructure supplémentaire entre l'absorbeur de CIGS de type p et la couche SnO₂:F de type n. Cela s'explique par deux raisons principales :

- D'une part, si l'absorbeur est fortement dopé côté SnO₂:F, l'amélioration de la qualité des bandes par l'augmentation de la concentration des accepteurs conduit à la diminution de la zone de déplétion à l'interface p-CIGS/SnO₂:F et a pour effet de repousser les porteurs minoritaires photogénérés dans la partie de l'absorbeur vers le volume.
- D'autre part, si l'absorbeur est faiblement dopé côté SnO₂:F, ceci augmente la zone de déplétion à l'interface. Les porteurs minoritaires sont alors directement entraînés par le champ électrique vers le contact SnO₂:F et ne contribuent pas à la collecte.

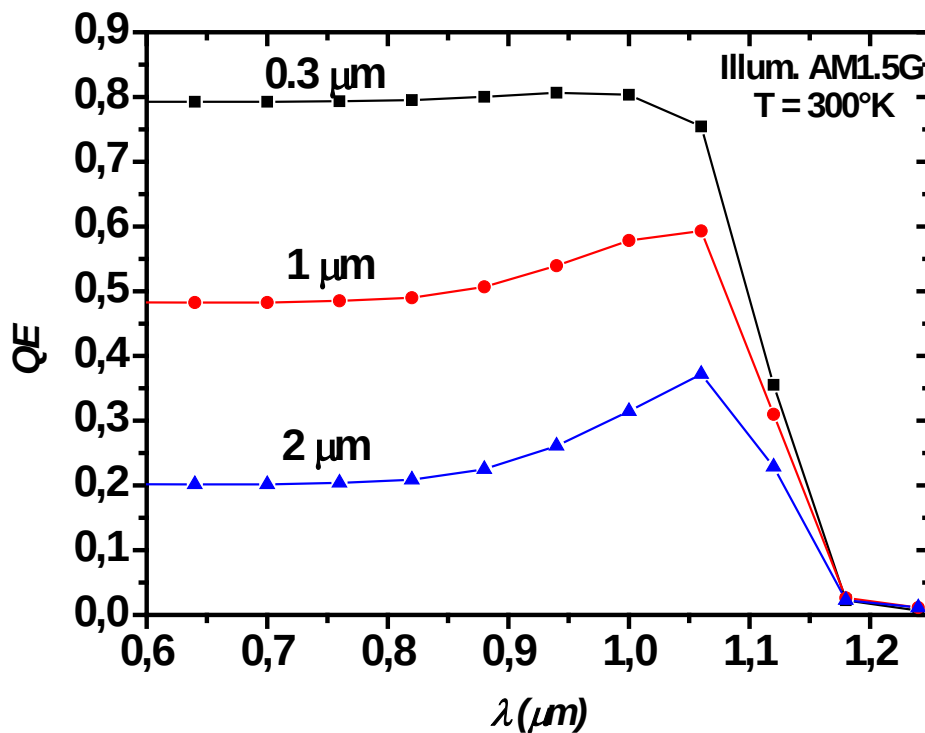


Figure 4 : Rendement quantique externe QE de la cellule solaire superstrate à base de CIGS.

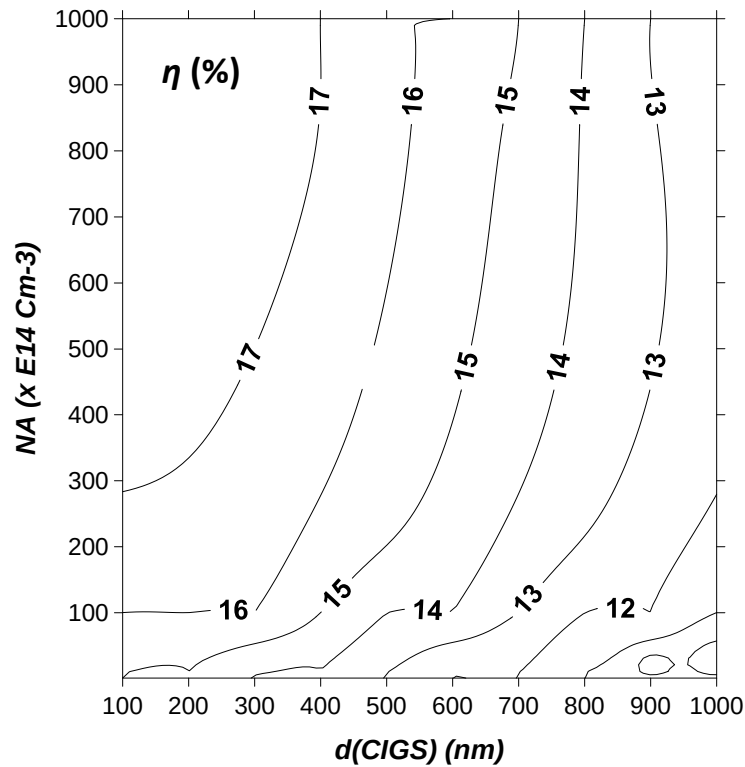


Figure 5 : Tracé du rendement de conversion de la cellule solaire superstrate à base de CIGS en fonction de la densité des porteurs et de l'épaisseur p-CIGS.

VI.2. Influence du surdopage d'une fine couche (p++)CIGS côté $\text{SnO}_2:\text{F}$

Introduire une fine couche fortement dopée de type p dans la partie de l'absorbeur proche de l'interface $\text{p-CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}$ est un point clé de la cellule superstrate $\text{Zn}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ODC}/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$. Cette couche doit être la plus fine possible (quelques dizaines de nm) et doit être en contact direct avec $\text{SnO}_2:\text{F}$, pour les raisons suivantes : augmenter la collecte des porteurs photogénérés par la création d'un champ répulsif pour les porteurs minoritaires et diminuer la recombinaison éventuelle à l'interface $\text{p-CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}$.

Lorsque la cellule est éclairée du côté $\text{SnO}_2:\text{F}$, les porteurs photo-générés dans les premiers nanomètres du volume de l'absorbeur CIGS sont nombreux. Ils sont alors directement drainés par le champ électrique à l'interface $\text{p-CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}$ et n'interviennent pas dans la collecte. En effet, la présence de la couche (p++)CIGS diminue la zone de déplétion et augmente le niveau des bandes d'énergie à l'interface (figure 6). Le champ électrique de l'interface $\text{p-CIGS}/\text{n-SnO}_2:\text{F}$ n'est pas aussi important que celui de l'interface $\text{n-ODC}/\text{p-CIGS}$. Le surdopage d'une fine couche (p++)CIGS permet d'améliorer la qualité

des bandes afin de minimiser la recombinaison éventuelle des porteurs photo-générés qui prend naissance à l'interface p-CIGS/SnO₂:F.

D'après la figure 6 on remarque que l'introduction de la couche (p++)CIGS avec une épaisseur de 30 nm, permet d'établir un réflecteur de charges au niveau de la bande de conduction qui joue un rôle très important, comme une barrière pour repousser les électrons photo-générés vers le volume de l'absorbeur. Ce réflecteur engendre la formation d'un champ électrique à l'interface p-CIGS/(p++)CIGS. La courbure observée dans la bande de conduction est pratiquement identique à celle observée dans la bande de valence. Les résultats de calcul des performances du dispositif sont présentés à la figure 7 pour 30 nm d'épaisseur de la couche (p++)CIGS et pour des concentrations d'accepteurs qui varient entre 10¹⁷ et 10¹⁸ cm⁻³. Dans ce cas de figure, il apparaît que la valeur du courant de court-circuit est principalement affectée. Le facteur de forme FF et la tension de circuit-ouvert V_{co} restent inchangés suite à cette variation. En effet, la structure In₂Se₃/p-CIGS/(p++)CIGS/SnO₂:F/Verre permet d'obtenir un plus fort courant de court-circuit J_{cc} et par conséquent un meilleur rendement quantique QE (voir la figure 8).

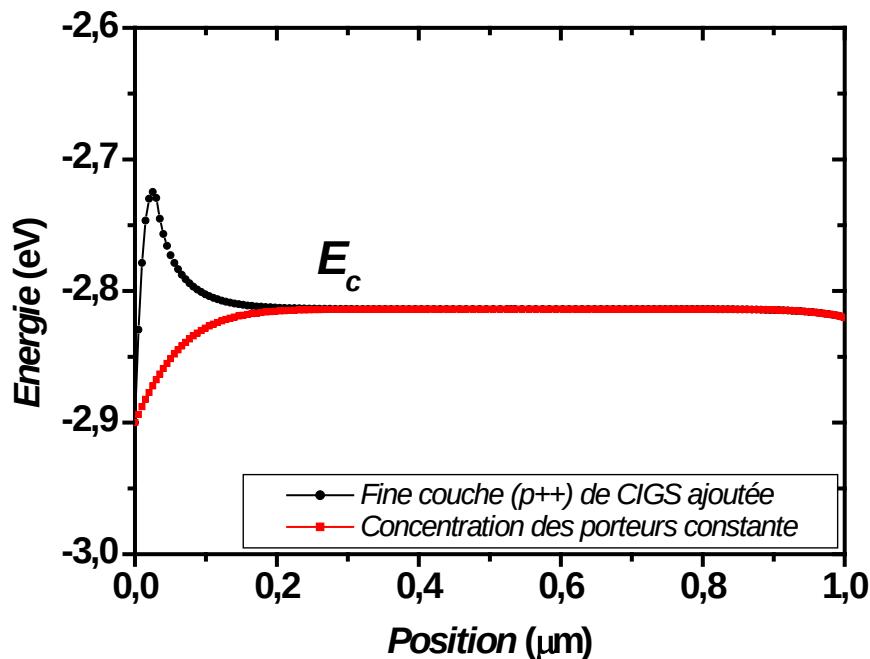


Figure 6 : Diagramme d'énergie de la bande de conduction de l'absorbeur CIGS près de l'interface avec SnO₂:F à l'équilibre thermodynamique.

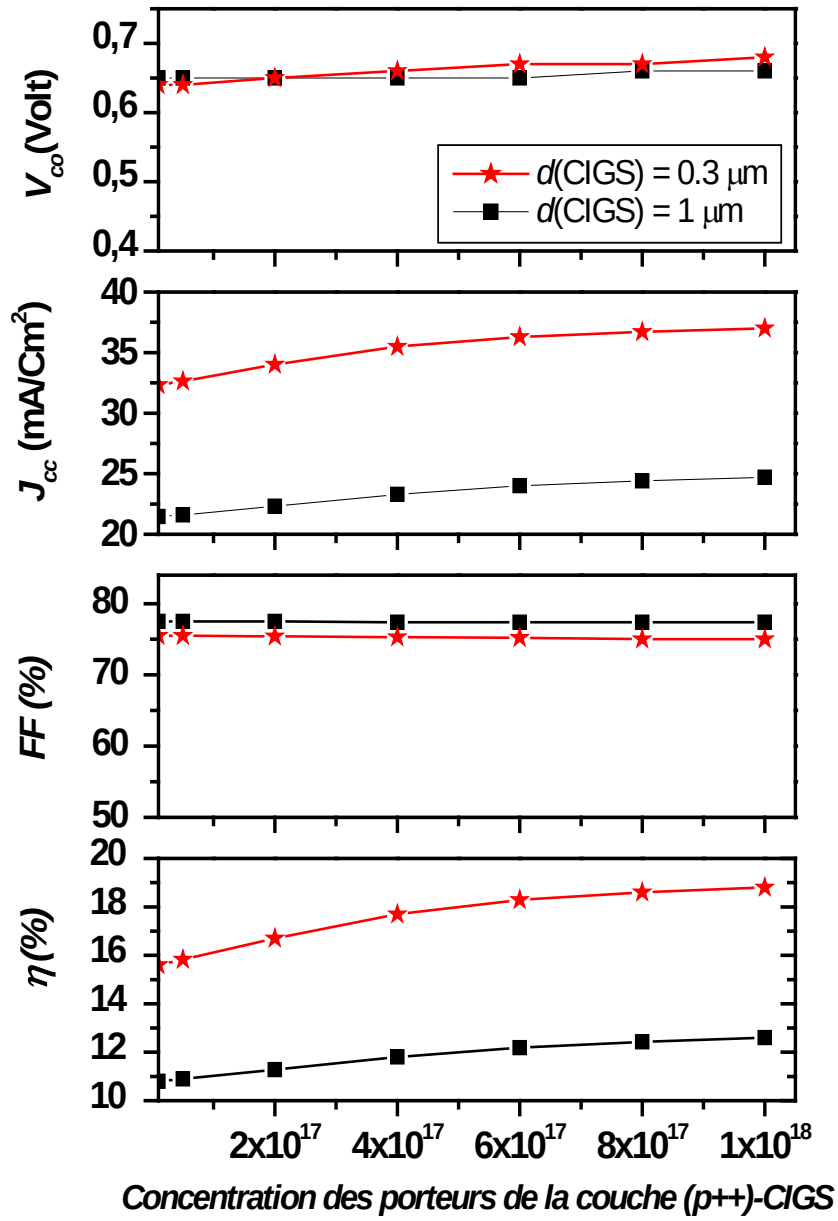


Figure 7 : Performances de la cellule solaire pour 30 nm d'épaisseur de la couche (p++)CIGS en fonction de la concentration des accepteurs.

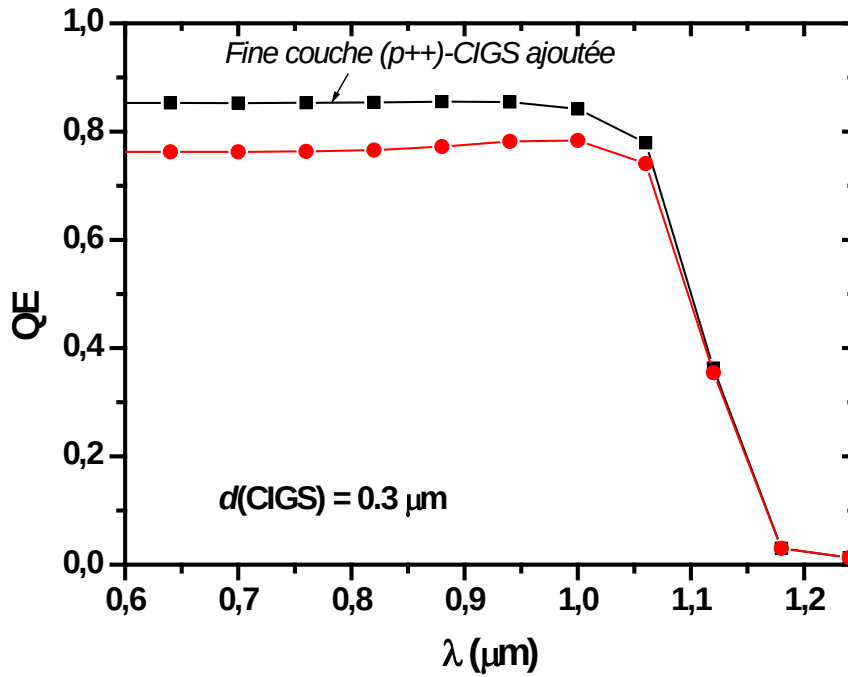


Figure 8 : Rendement quantique de la cellule superstrate avec et sans couche fortement dopée (p++)CIGS.

VI.3. Influence de la concentration des donneurs dans la couche buffer In_2Se_3

Le transport des porteurs dans l'hétérojonction repose sur la prise en compte des propriétés électroniques des matériaux utilisés : permittivité électronique ϵ , affinité électronique χ et largeur de la bande interdite E_g . A l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ODC}$, les différences entre les valeurs de E_{g1} , E_{g2} et les affinités électroniques χ_1 , χ_2 engendrent une discontinuité au niveau du raccordement des bandes de conduction et de valence (en anglais : Spike) :

$$\Delta E_c = (\chi_1 - \chi_2)q \quad (1)$$

$$\Delta E_v = (\chi_1 - \chi_2)q + E_{g2} - E_{g1} \quad (2)$$

Les valeurs d'affinités électroniques publiées servent seulement de références pour évaluer l'ordre de grandeur de ΔE_c et ΔE_v . En effet, pour de fortes valeurs de discontinuité de la bande de conduction, le transport de charges devient plus difficile. La barrière de potentiel tend à bloquer le passage des électrons photogénérés vers le contact arrière, et par conséquent la recombinaison à travers les états d'interface est considérablement augmentée.

Les simulations ont permis de mettre en évidence la très grande sensibilité de la discontinuité au niveau de la bande de conduction. Néanmoins, cette discontinuité entraîne des problèmes de transport de charges à l'interface et elle est susceptible de dégrader les performances de la cellule. Afin d'éviter ce phénomène, il est possible de jouer sur l'épaisseur et la concentration des donneurs de la couche In_2Se_3 . La figure 9 montre le diagramme de bande d'énergie à l'interface ODC/ In_2Se_3 , sans polarisation, en fonction de la position x à travers l'épaisseur de la structure. Le choix de la différence de l'affinité électronique (0.3 eV) [17] génère une barrière à l'interface ODC/ In_2Se_3 . Cette barrière, responsable de la dégradation des performances, peut réduire considérablement le facteur de forme FF . Pour des valeurs faibles de la concentration des porteurs $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3)$, la barrière est considérablement élevée sans polarisation.

Dans la figure 9, différents mécanismes de transport des porteurs à travers la barrière sont présentés : Le transport des porteurs est dans la plupart des cas gouverné par l'émission thermoïonique (cas A), mais dans certains cas, il peut être assuré par effet tunnel (cas B) [19]. Dans le cas de l'émission thermoïonique, l'électron doit surmonter la barrière d'énergie à l'interface ODC/ In_2Se_3 . Toutefois, l'effet tunnel prend le relais grâce à un pic d'énergie résultant de la discontinuité de la bande de conduction.

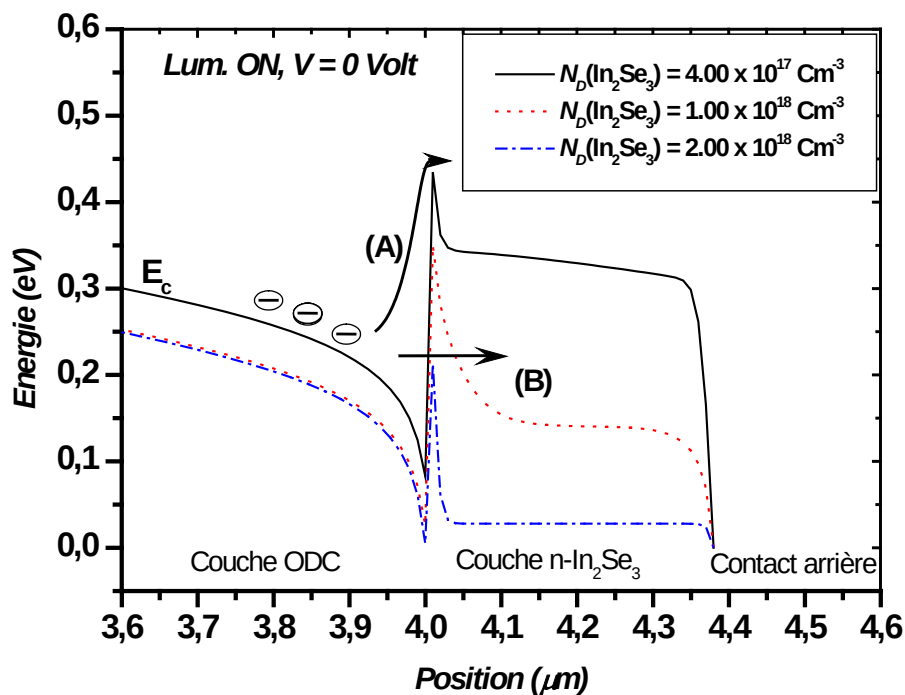


Figure 9 : Diagramme d'énergie de la bande de conduction à l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ODC}$ sous illumination en fonction de la position x à travers l'épaisseur de la structure.

Sur la figure 10, on présente les performances de la cellule solaire superstrate $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ODC}/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ pour un absorbeur de faible épaisseur (de l'ordre de $0,3\ \mu\text{m}$) en fonction de la concentration des donneurs, $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3)$. A faible concentration $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3)$ inférieure à $4 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, on obtient des valeurs faibles du facteur de forme FF . Cet affaiblissement de FF est justifié par l'augmentation de la résistance série due à la présence d'une barrière de potentiel à l'interface $\text{ODC}/\text{In}_2\text{Se}_3$. Le meilleur rendement est obtenu pour une concentration $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3)$ supérieure à $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ (figure 10(a)). La densité du courant J_{cc} est restée presque inchangée sauf que sa valeur devient extrêmement faible quand $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3)$ est inférieur à $2 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$. On a remarqué aussi que la valeur de la tension V_{co} est restée elle aussi constante, alors que sa valeur devient très élevée lorsque $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3)$ diminue à partir de $2 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ (figure 10(b)).

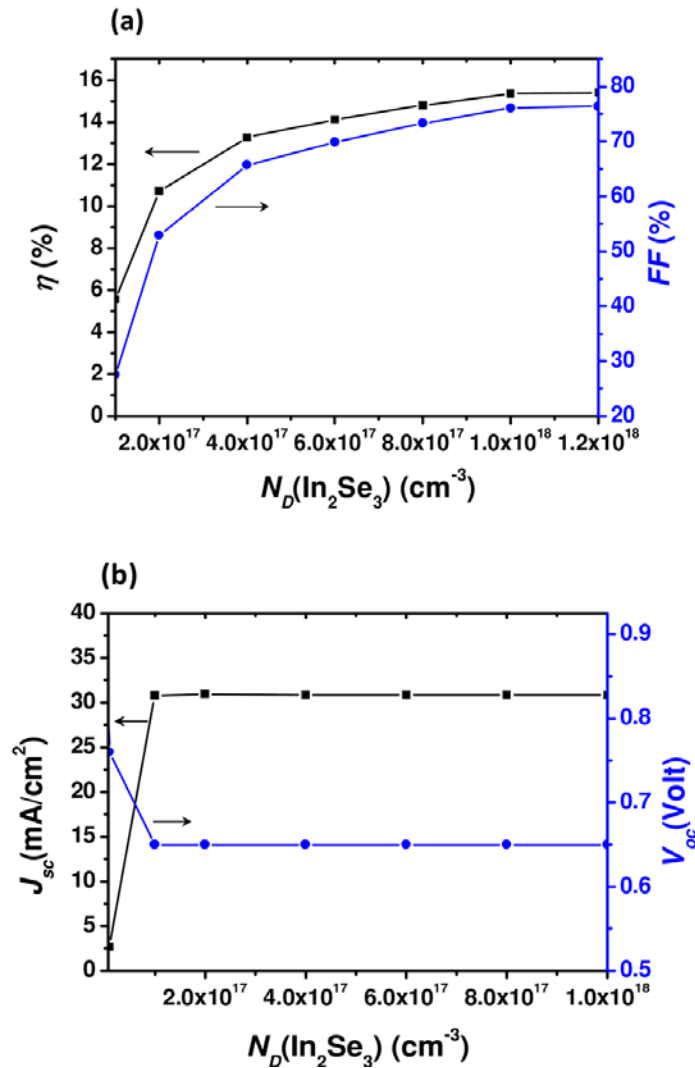


Figure 10 : Performances de la cellule solaire superstrate $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}$ en couches minces (a) η et FF , (b) J_{sc} et V_{oc} , en fonction de la concentration des donneurs $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3)$.

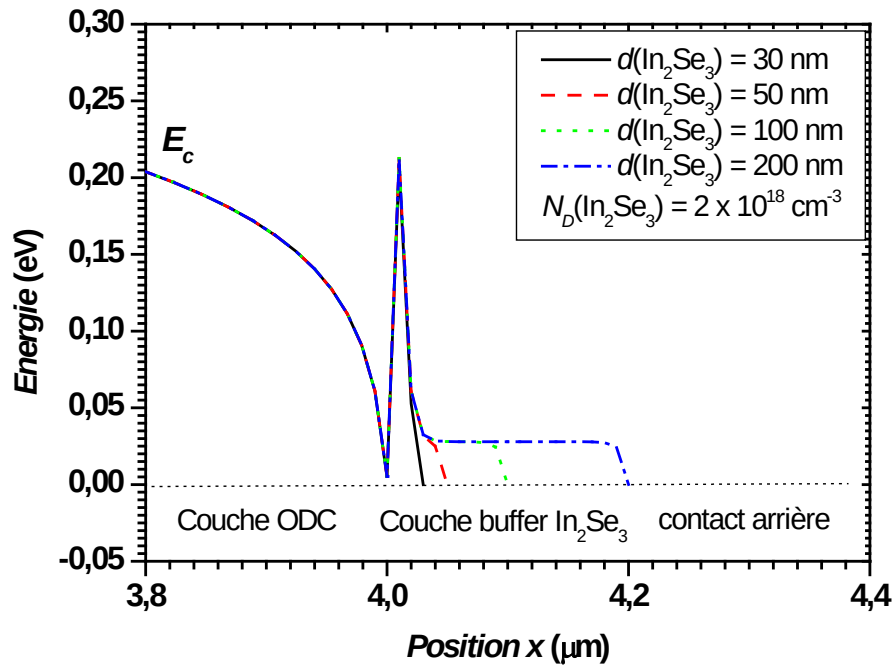
IV.4. Effet de l'épaisseur de la couche buffer In_2Se_3

Comme nous l'avons décrit précédemment, à l'interface ODC/ In_2Se_3 la discontinuité des bandes est due essentiellement aux affinités électroniques des deux matériaux et à la largeur de la bande interdite. La variation de l'épaisseur du buffer In_2Se_3 peut avoir une influence sur le transport des électrons photogénérés par la présence de « spikes » aux raccordements de la bande de conduction. En effet, lorsque les affinités électroniques sont différentes, la barrière de potentiel à l'interface ODC/ In_2Se_3 peut entraîner une augmentation de la résistance série.

L'établissement du diagramme de bandes à l'interface In_2Se_3 /ODC permet d'établir une première approche pour étudier l'influence de l'épaisseur d' In_2Se_3 . Avec une forte concentration des donneurs $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3)$ (supérieure à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), les propriétés de transport des porteurs sont dominées par l'effet tunnel quelle que soit l'épaisseur de la couche In_2Se_3 (figure 11(a)). Tandis qu'à faible concentration, le transport des porteurs est limité par le phénomène de l'émission thermoïonique qui conduit à la réduction du facteur de forme FF (figure 11(b)). Les caractéristiques J-V de la structure In_2Se_3 /p-CIGS/ SnO_2 :F/Verre sont présentées à la figure 12(a), pour une couche buffer fortement dopée et à la figure 12(b) pour une couche buffer faiblement dopée.

A partir de la caractéristique J-V présentée à la figure 12, on peut remarquer que seul le facteur de forme FF est diminué par l'augmentation de l'épaisseur du buffer (voir la figure 13). On constate finalement que l'utilisation d'une couche buffer In_2Se_3 fortement dopée sera très certainement préférable pour développer des cellules solaires CIGS superstrate à haut rendement. Il est possible aussi de déposer de fines couches de buffer afin qu'un maximum de charges soit transporté à l'interface.

(a)



(b)

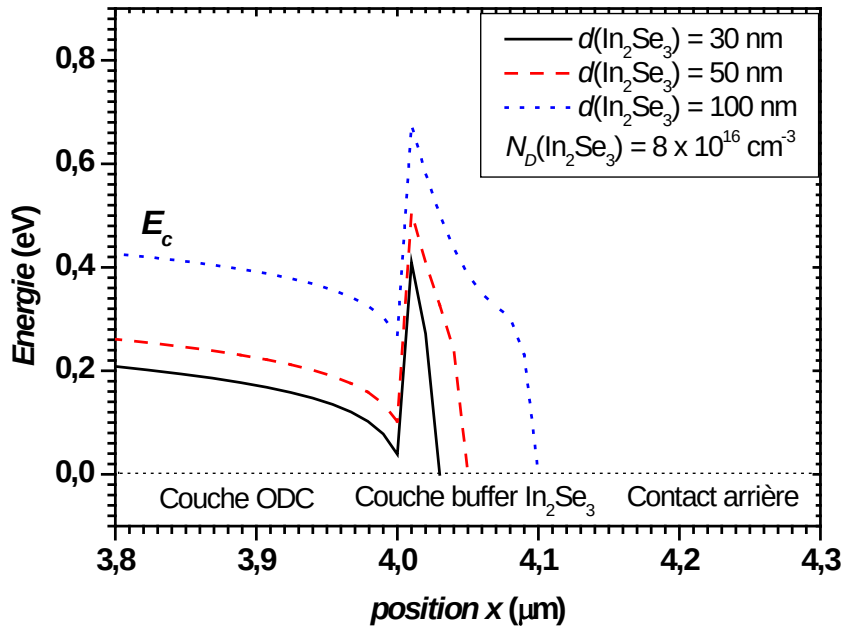


Figure 11 : Diagramme d'énergie de la bande de conduction à l'interface ODC/ In_2Se_3 pour (a) $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3) = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et (b) $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3) = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

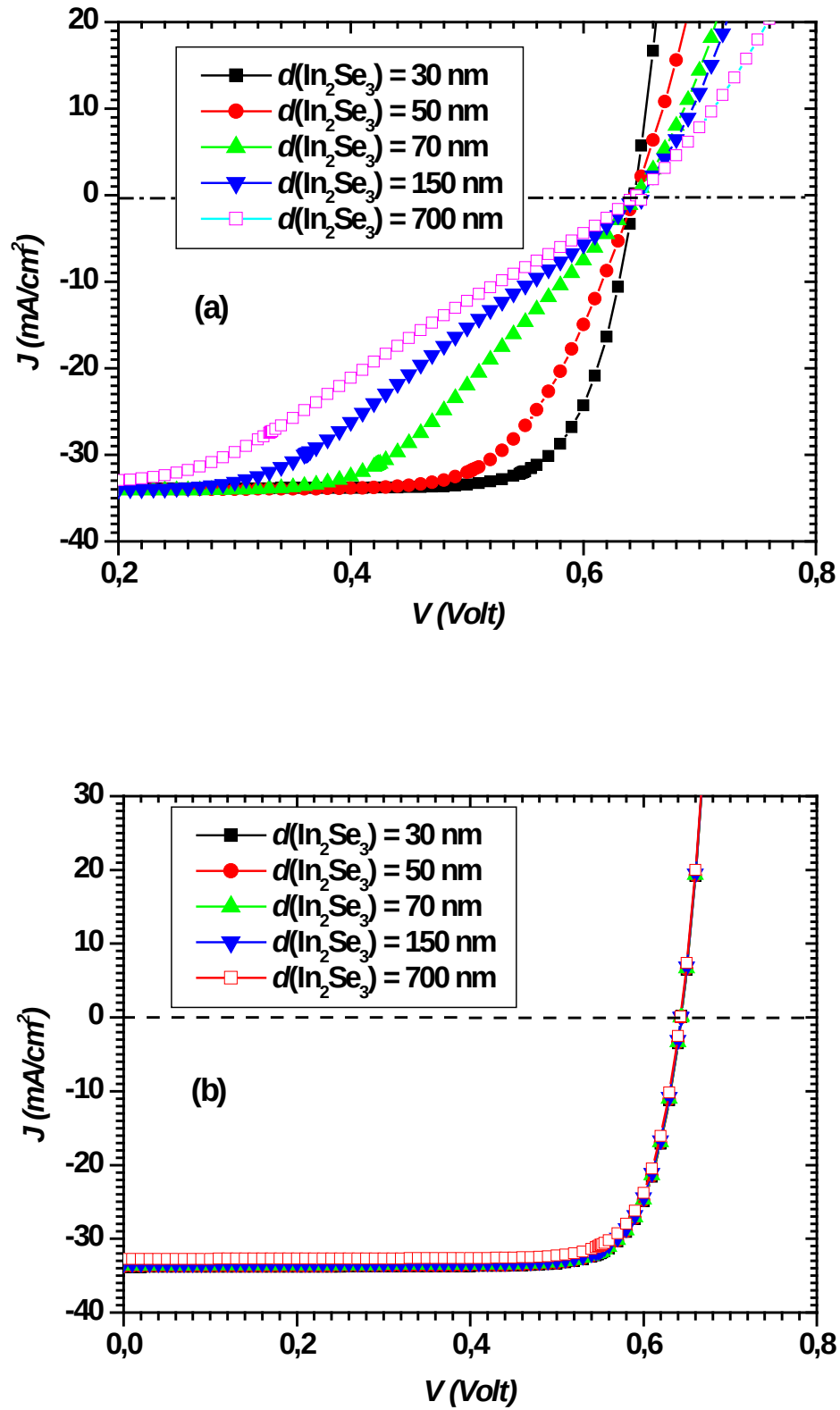


Figure 12 : Caractéristique courant-tension de la cellule solaire superstrate

$\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}$, pour (a) $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3) = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et

(b) $N_D(\text{In}_2\text{Se}_3) = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

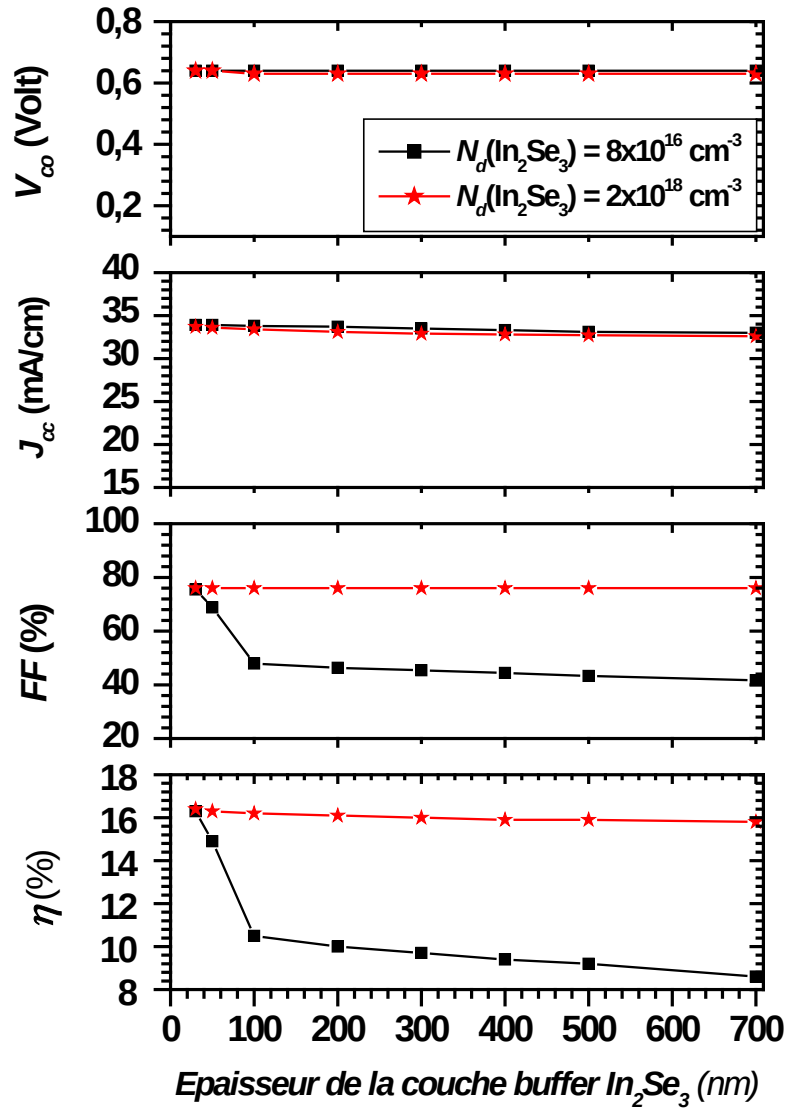


Figure 13 : Variation des performances de la cellule superstrate en fonction de l'épaisseur du buffer In_2Se_3 , pour deux concentrations des donneurs $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

IV.5. Influence de la fonction de contact arrière (Métal)

Afin d'améliorer la collecte et pour que les porteurs photo-générés puissent être acheminer vers les électrodes collectrices, il est nécessaire de choisir un métal qui présente une fonction de travail Φ_m faible pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la cellule solaire à l'interface In_2Se_3 /métal. Le contact arrière est susceptible de se retrouver dans trois régimes possibles : un régime d'accumulation, de bandes plates ou bien de déplétion (le plus courant). Dans ce dernier cas, le transport du courant dominé par les porteurs majoritaires et gouverné par le mécanisme d'émission thermo-ionique. La figure 14 illustre le diagramme des bandes qui est susceptible de se former lors du contact du métal avec la couche buffer In_2Se_3 à l'équilibre thermodynamique, selon deux régimes : (a) régime d'accumulation et (b) régime de déplétion.

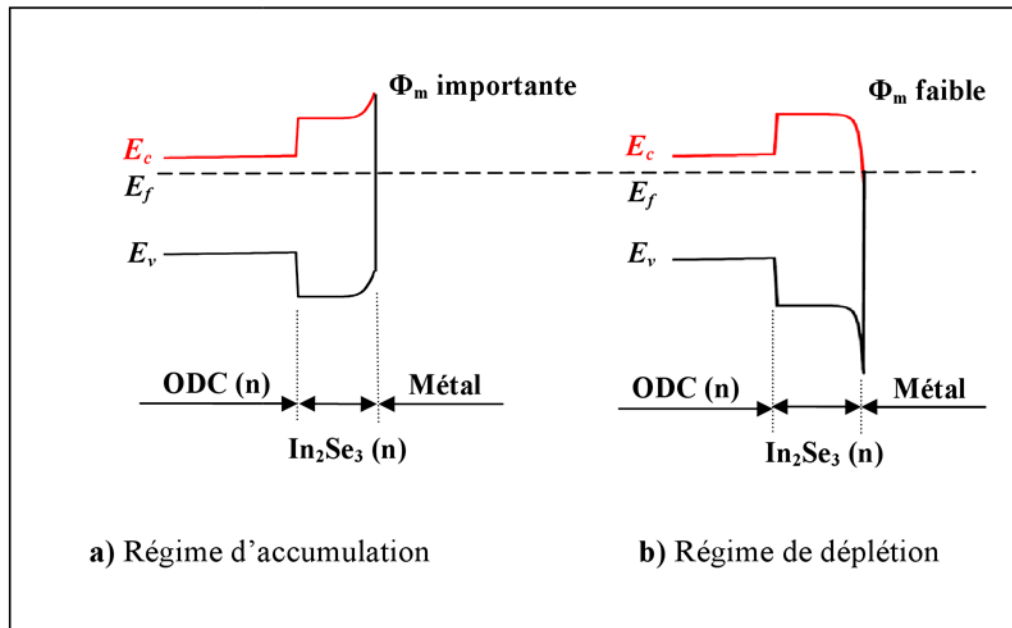


Figure 14 : Exemple des bandes d'énergie à l'interface Métal/ In_2Se_3 selon 2 régimes : (a) régime d'accumulation et (b) régime de déplétion.

Le phénomène de transport des porteurs au niveau de l'interface In_2Se_3 /métal est presque identique à celui du contact avant. Il est basé sur le principe de la jonction de type Schottky. Ce modèle donne la hauteur de barrière Φ_b telle :

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi \quad (3)$$

où Φ_m représente la fonction de travail du métal et χ l'affinité électronique du semi-conducteur In_2Se_3 . Le tableau 3 récapitule les valeurs de la fonction de travail et la hauteur de

la barrière de potentiel des métaux utilisés comme contacts arrière avec la couche buffer In_2Se_3 . Dans les calculs de la caractéristique J-V, quand on varie la hauteur de la barrière on retrouve une série de courbes présentées à la figure 15. Quand la hauteur de la barrière augmente, on arrive à l'état de saturation du courant à des valeurs minimales et donc un retournement de la courbe «en anglais : Rollover » se produit à faible voltage appliqué. Ce retournement varie sur une gamme de variation étroite de la hauteur de la barrière. Avec l'augmentation de la hauteur de la barrière, les performances de la cellule solaire sont affectées par la réduction du facteur de forme FF (augmentation de la résistance série) et donc une dégradation remarquable des performances (figure 16).

métal	Φ_m [eV]	Φ_b [eV]
Ag	4.26	0.46
Al	4.28	0.48
Cu	4.65	0.85
Cr	4.50	0.70
In	4.12	0.32
Mo	4.60	0.80
Sb	4.55	0.75
Te	4.95	1.15
Ti	4.33	0.53
V	4.30	0.50
Pd	5.12	1.32
Zn	4.30	0.50

Tableau 3 : Valeurs de la fonction de travail et les hauteurs de la barrière de potentiel des métaux souvent utilisés comme contacts métalliques.

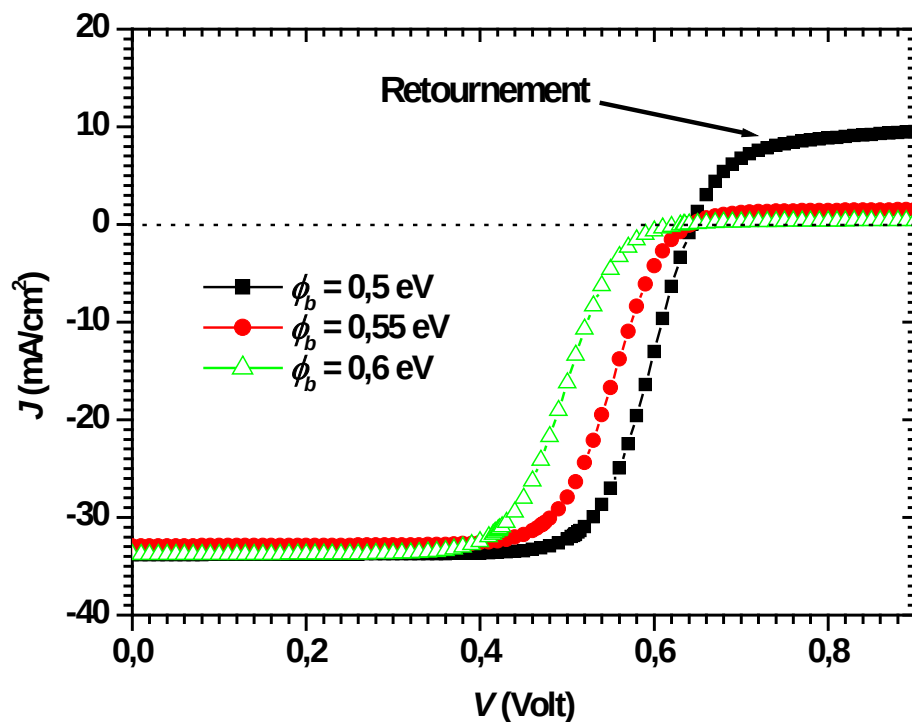


Figure 15 : Effet de la hauteur de la barrière de potentiel du contact arrière sur la caractéristique courant-tension de la cellule solaire Métal/ In_2Se_3 /ODC/p-CIGS/ SnO_2 :F/Verre.

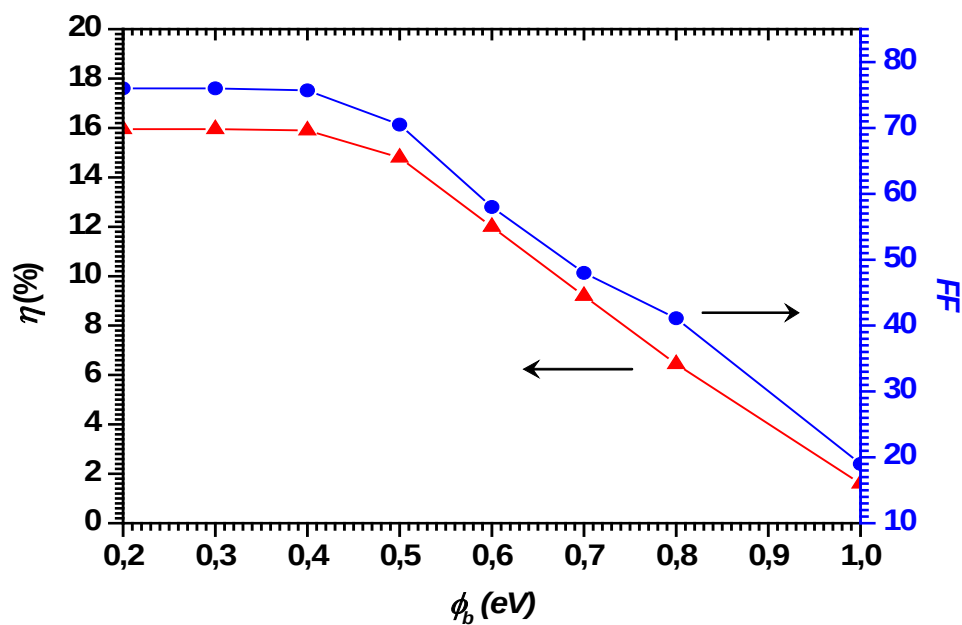


Figure 16 : Effet de la hauteur de la barrière de potentiel du contact arrière sur les performances des cellules solaires superstrate.

VII. Conclusion

Compte tenu des performances moyennes affichées par les cellules solaires superstrates à base de CIGS étudiées au cours de ces dernières années, la plupart des travaux sur ce thème ont été concentrés essentiellement sur les aspects liés aux problèmes fondamentaux posés par le fonctionnement de la cellule. Si ces travaux ont conduit à des avancées importantes, tant sur la compréhension des processus élémentaires mis en jeu que l'amélioration de l'efficacité de la cellule, aujourd'hui la perspective réelle d'aboutir à échéance de quelques années à une cellule à fort rendement en comparaison à la cellule substrate, implique nécessairement la mise au point d'une structure originale spécifiquement conçus pour la conversion photovoltaïque. C'est dans ce cadre que se situe notre travail de recherche par modélisation et que nous avons réalisé au cours de ce chapitre.

Dans la première partie de ce chapitre, il a été démontré numériquement que les performances de la cellule solaire superstrate $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}/\text{SnO}_2:\text{F}$ sont beaucoup plus sensibles à la formation de la couche des défauts (Ordered Defect Compounds : ODC) à l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$, en raison de la création d'une jonction p-n à l'intérieur de la couche absorbante p-CIGS près de $\text{SnO}_2:\text{F}$. L'optimisation des paramètres de l'absorbeur est le point clé pour avoir un bon rendement. L'ensemble des résultats acquis, au cours de la première partie, nous ont permis de déterminer les critères et les propriétés les plus favorables auxquels doit répondre la couche absorbante CIGS. Pour cela, nous avons trouvé que :

- pour l'épaisseur de l'absorbeur, une valeur optimale existe entre 200-300 nm; et assure un meilleur rendement de conversion, avec une concentration des accepteurs $N_a(\text{CIGS})=10^{16} \text{ cm}^{-3}$, une concentration des donneurs $N_d(\text{ODC})$ variée entre 10^{12} - 10^{16} cm^{-3} , et une épaisseur total des deux couches p-CIGS et ODC égale à 4 μm .
- Une couche fortement dopée p++(CIGS), la plus fine possible ($\leq 50\text{nm}$), est nécessaire pour améliorer la collecte. Cette couche doit être en contact avec $\text{SnO}_2:\text{F}$, pour une concentration des accepteurs variant dans la gamme de 10^{17} à 10^{18} cm^{-3} .

L'analyse des caractéristiques de la cellule solaire superstrate sous irradiation nous a permis aussi de préciser l'influence de la concentration des donneurs et l'épaisseur de la couche buffer In_2Se_3 . Le rendement de la cellule varie de façon monotone avec ces paramètres, cette étude fait partie de la deuxième partie de ce travail. Les meilleures performances de ces photopiles ont été déterminées pour les conditions suivantes :

- Une couche buffer faible en épaisseur, transportant ainsi un maximum de charges vers l'interface ODC/ In_2Se_3 .
- La concentration des donneurs $N_d(\text{In}_2\text{Se}_3)$ doit être supérieure à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

La dernière partie de ce travail a contribué à l'étude de la barrière de potentiel du métal utilisé comme un contact arrière de la cellule, afin d'améliorer le fonctionnement de la cellule solaire à l'interface In_2Se_3 /métal. Des constats métalliques de faible fonction de travail ($\leq 4.3 \text{ eV}$) sont nécessaires pour avoir un bon rendement.

Enfin, nous tenons à souligner que les progrès décisifs dans la conversion photovoltaïque devraient pouvoir essentiellement être accomplis grâce à une démarche concertée sur l'optimisation de l'absorbeur, la couche la plus intéressante dans la structure. Le chapitre qui suit portera essentiellement sur une tentative d'étude expérimentale pour élaborer et caractériser l'absorbeur de CIGS en couche mince polycristalline. Des efforts sera employé pour utiliser une nouvelle technique pour déposer ce semi-conducteur. Ce choix a été dicté par la nécessité de fabriquer des couches minces de CIGS avec de faibles coûts, de grandes surfaces et des propriétés répondants aux critères pour la conversion photovoltaïque.

Références du chapitre IV

- [1] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 16 (2008) 235.
- [2] G. Masse, K. Djessas, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6985.
- [3] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Sol. Energy 77 (2004) 739.
- [4] G. Massé, K. Djessas, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1169 (1998).
- [5] G. Gordillo, Surface review and letters, 9 (2002) 1675.
- [6] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Sol. Energy 77 (2004) 739.
- [7] S. Gall, Thin Solid Films 480(2005)138.
- [8] K. Djessas, A. Abatchou, G. Masse, J. Appl. Phys. 88 (2000) 5710.
- [9] G. Masse, K. Djessas, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6985.
- [10] K. Djessas, S. Yapi, G. Masse, J. Appl. Phys. 95 (2004) 4111.
- [11] S.H. Kwon, B.T. Ahn, S.K. Kim, J. Song, thin solid films, 323 (1998) 265.
- [12] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B. 57 (1998) 9642.
- [13] S.B. Zhang, S.-H Wei, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4059.
- [14] S.-H Wei, A. Zunger, J. Appl. Phys. 78 (1995) 3846.
- [15] H. Zhu, A.K. Kalkan, J. Hou, S.J. Fonash, AIP Conf. Proc. 462 (1999) 309.
- [16] R. Stangl, A. Froitzheim, M. Kreigel, Proceedings of 19th European PV solar energy conference, p.1497, Paris, June 2004.
- [17] M. Gloeckler, A.L. Fahrenbruch and J.R. Sites, in Proc. World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion (2003), pp. 491-494.
- [18] A. Bouloufa, K. Djessas, D. Todorovic, Mat. Sci. Semicon. Proc. 12 (2009) 82.
- [19] P. Zabierowsky, M. Igalson, Thin Solid Films 361 (2000) 268.

CHAPITRE V

Elaboration et caractérisation d'absorbeurs Cu(In,Ga)Se_2 en couches minces

Chapitre V

Elaboration et caractérisation d'absorbeurs Cu(In,Ga)Se₂ en couches minces obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence

I. Introduction

Suite aux résultats très prometteurs obtenus à partir de la modélisation et de la simulation de la structure photovoltaïque originale superstrate de type Zn/In₂Se₃/n-ODC/p-CuIn_xGa_{1-x}Se₂/SnO₂:F/Verre, ce chapitre est dominé par un aspect purement expérimental. Il est dédié à la réalisation d'une partie de la structure Zn/In₂Se₃/n-ODC/p-CuIn_xGa_{1-x}Se₂/SnO₂:F/Verre, à savoir l'élaboration et l'étude d'un absorbeur en couche mince polycristalline Cu(In,Ga)Se₂ obtenu pour $x=0.3$ par un procédé de dépôt utilisant le principe de la PVD : la Rf-magnétron sputtering . Pour ce faire, dans un premier temps, nous avons synthétisé en laboratoire le matériau massif Cu(In,Ga)Se₂ avec une composition $x=0.3$, qui servira par la suite comme source (cible à pulvériser) pour effectuer les dépôts. Le choix de cette composition est dicté par la valeur de l'énergie du gap de cet alliage qui permet de se rapprocher au mieux du gap optique optimal tout en assurant une résistivité adéquate pour l'obtention du maximum de rendement de conversion. Les meilleurs rendements réalisés à ce jour pour des photopiles en couches minces à base de CIGS, sont obtenus pour une concentration en gallium très proche de 30% par rapport à l'indium [1]. Par la suite, nous avons mené systématiquement des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques sur les échantillons obtenus, en fonction des divers paramètres de croissance en vue de déterminer les conditions expérimentales optimales de dépôt.

Les couches minces polycristallines Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) présentent des avantages certains dans la course à la production de modules solaires photovoltaïques à grande échelle, par leur capacité de produire de grandes plaques, par leur consommation très réduite de matière ainsi que par leur faible consommation énergétique durant le cycle de production.

Le Cu(In,Ga)Se₂ apparaît comme un matériau idéal dans la réalisation des cellules solaires en couches minces pour au moins trois raisons :

- C'est un matériau à gap optique direct : ainsi le coefficient d'absorption est élevé ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans le visible), par conséquent la couche absorbante ne nécessite que quelques micromètres pour absorber 90% du rayonnement du spectre solaire,

autorisant par conséquent l'utilisation de matériaux relativement impurs dont la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ne dépasse pas quelques micromètres;

- la valeur du gap qui varie entre 1,01 et 1.68 eV, suivant la concentration du gallium introduit dans l'alliage, est idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire;
- de nombreuses méthodes existent pour déposer le CIGS en grande surface de bonne qualité cristalline et avec un taux de dépôt très élevée.

II. Choix de la méthode de dépôt

Nous avons choisi de travailler sur l'optimisation des absorbeurs CIGS déposés par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence, très peu connue en laboratoire pour ce type de matériau. Peu de publications existaient quand nous avons commencé cette étude [2-5] et les méthodes de croissance sont toutes basées sur la co-évaporation [6-8], la CSVT [9-11], qui ne sont généralement pas des méthodes simples à mettre en œuvre en comparaison à la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence. Cette méthode de dépôt est destinée à la déposition, en couches minces, d'une grande majorité de matériaux connus à ce jour : métaux, céramiques et semi-conducteurs. Contrairement aux autres techniques classiques de dépôt, elle offre de nombreuses possibilités : le faible coût, la simplicité de mise en œuvre, le dépôt en grande surface à basse température de substrat et surtout, elle ne nécessite pas de gaz porteur. Ces dernières caractéristiques, font de cette technique l'une des méthodes qui bénéficie d'une très grande popularité en milieu industriel. Elle est sollicitée, pour élaborer essentiellement des couches fenêtres, comme les oxydes transparents et conducteurs (OTC). Cette dernière nous permettra de minimiser la complexité du processus de dépôt de CIGS en couche mince et d'éviter la succession des étapes de contrôle des paramètres importants pour le dépôt. En effet, cette simplicité se répercute de manière significative sur le taux de production, et par conséquent sur le coût de fabrication.

La technique de pulvérisation cathodique radiofréquence doit être utilisée avec de grandes précautions, si l'on veut faire un contrôle minutieux des paramètres de pulvérisation, notamment la préparation de la cible à pulvériser, dans l'optique d'élaborer des films minces de CIGS répondant aux critères d'un absorbeur photovoltaïque de qualité pour la réalisation de cellules solaires en couches minces dans la configuration superstrate.

A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle technique de dépôt est utilisée pour élaborer du CIGS en couche mince à partir d'une cible de pulvérisation unique constituée de poudre pressée de CIGS stœchiométrique.

III. Synthèse et caractérisation du matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

III.1. Synthèse du matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ (synthétisé à l'INSA de Toulouse)

Pour fabriquer le matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$, qui servira de matériau source (cible de pulvérisation) pour la déposition des couches minces de CIGS par pulvérisation cathodique RF, les éléments chimiques constitutifs de grande pureté (99,999% : 5N) ont été mélangés dans des proportions stœchiométriques et scellés sous vide avant de procéder à la synthèse du matériau envisagé par la technique du refroidissement lent et programmé du bain fondu.

III.1.1. Préparation des éléments chimiques utilisés

Avant de mélanger les éléments constitutifs et en vue d'éviter d'éventuelles oxydations, un traitement préalable de l'élément cuivre est nécessaire. Les autres éléments sont purs et ne s'oxydent pas. Pour nettoyer le cuivre, on procède de la manière suivante :

- On mène une opération de nettoyage du cuivre par électrolyse pour éliminer la couche d'oxyde formée à la surface. Pour cela, une barrette de cuivre est trempée dans un électrolyte d'acide phosphorique H_3PO_4 dilué à 10 %, et sert de cathode, alors que l'anode est une plaque de cuivre quelconque. La barrette est donc le siège d'une oxydation du Cu en $\text{Cu}^{2+} + e^-$ et par conséquent la couche d'oxyde de cuivre est éliminée. La surface de la barrette prend une coloration plus claire et mate, celle du cuivre pur.
- Une fois l'opération de nettoyage terminée, on rince abondamment le cuivre à l'eau désionisée.

III.1.2. Détermination de la molarité du composé $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

La formule $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ indique la composition en moles du composé. Le sélénium est deux fois plus présent que les autres éléments, il représente 50% (en moles) du composé. Le cuivre possède une molarité de 1, il est présent à 25%. Le gallium et l'indium représentent à eux deux 25% du composé : le gallium prend 30% de ces 25%, soit 7,5%. La proportion d'indium est par conséquent de 17,5%. Les éléments chimiques purs utilisés pour la fabrication du matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ ont été pesés par un système de pesage très sensible, comme l'indique la figure 1.

L'obtention du composé $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ exige le mélange des quantités des éléments constitutifs conformément aux rapports molaires suivants :

$$n_{Cu} = \frac{n_{Ga}}{x} = \frac{n_{In}}{1-x} = \frac{n_{Se}}{2} \quad (1)$$

Les masses respectives des éléments chimiques sont liées par les relations :

$$m_{In} = \frac{(1-x).m_{Cu}.M_{In}}{M_{Cu}} \quad (2)$$

$$m_{Ga} = \frac{x.m_{Cu}.M_{Ga}}{M_{Cu}} \quad (3)$$

$$m_{Se} = \frac{2.m_{Cu}.M_{Se}}{M_{Cu}} \quad (4)$$

où m et M désignent respectivement la masse et la masse molaire de l'élément chimique correspondant.

Le tableau 1 résume les masses des éléments chimiques nécessaires pour obtenir le composé CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂.

Elément	Cuivre	Gallium	Indium	Sélénium
Proportion (% mol)	25	7,5	17,5	50
Masse molaire (g/mol)	63,55	69,72	114,82	78,96
Masse utilisée (g)	3,4914	1,1491	4,4157	8,6760

Tableau 1 : Masses des éléments chimiques utilisées pour la synthèse du composé CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂ massif.

III.1.3. Profil de températures du four

Le mélange de cuivre, indium, gallium et sélénium est ensuite introduit dans un tube en quartz, de 15 mm de diamètre, préalablement nettoyé et dont l'une des extrémités est scellée au chalumeau (figure 2). Un vide primaire est établi dans le tube au moyen d'une pompe à palettes, suivi par un vide secondaire assuré par une pompe turbo moléculaire. Lorsque le vide secondaire atteint une pression de l'ordre de 2.10^{-5} Torr, l'autre extrémité du tube est soigneusement fermée au chalumeau. La longueur du tube obtenu est de 10 cm.



Figure 1 : Eléments chimiques purs utilisés pour la synthèse du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$



Figure 2 : Introduction des éléments chimiques purs dans un tube à quartz.

Le tube est ensuite introduit dans un four carré Nabertherm (figure 3), constitué essentiellement d'un élément chauffant en carbure de silicium à l'intérieur duquel est logée une chambre carrée d'isolation en céramique. La montée et la descente en température du four sont contrôlées automatiquement par un programme préalablement choisi et introduit manuellement avant la mise en service du four, et cela suivant un profil de température défini en fonction du temps (figure 4). La mesure de la température est assurée par un thermocouple platine-platine rhodié placé au centre du four.

La température du four est programmée de la façon suivante :

➤ Montée en température :

De 0 °C à 100 °C : 5.0 °C/minute,

De 100 °C à 300 °C : 0.5 °C/minute,

De 300 °C à 1100 °C : 10.0 °C/minute (maintenu à 1100 °C pendant 8 heures).

➤ Descente en température :

De 1100 °C à l'ambiante : 10 °C/minute.



Figure 3 : Four carré Nabertherm programmable.

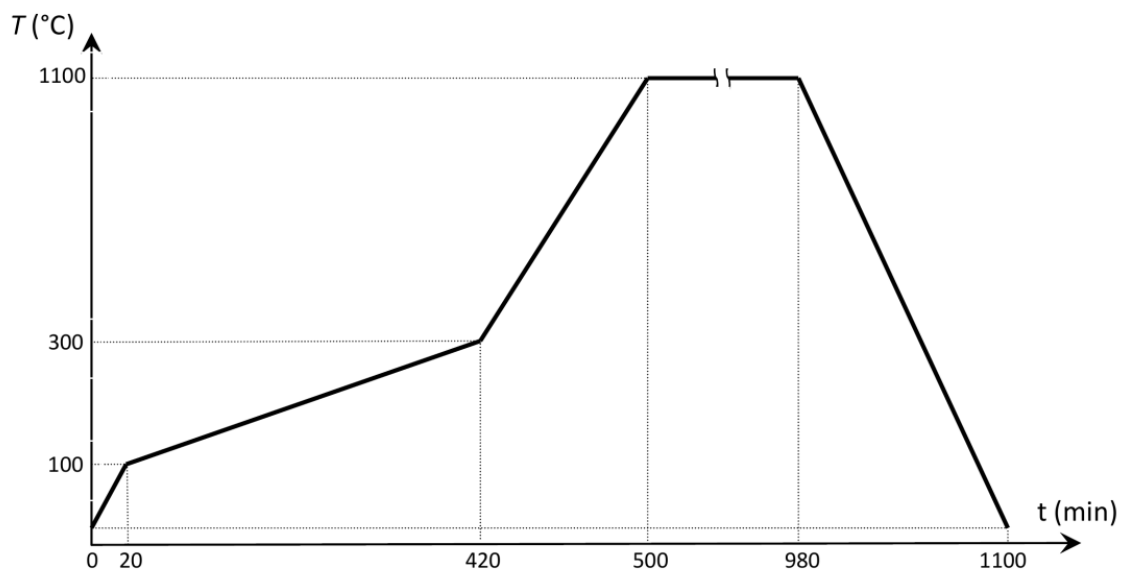


Figure 4 : Profil de température en fonction du temps, utilisé pour la fabrication du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

A cause de la forte pression de vapeur du sélénium, et pour éviter toute éventuelle explosion, dès la mise en marche du four, nous avons procédé à une montée très lente et régulière en température de 100 °C à 300 °C avec une vitesse de 0.5 °C/minute. C'est pour cette gamme de température qu'il y a risque d'une réaction exothermique entre le sélénium et l'indium [12]. Au bout de 8 h, la température à l'intérieur du four avoisine 1100 °C. Le composé est maintenu à cette température pendant 8 heures (ou plus), afin que les éléments chimiques en fusion aient le temps de réagir, de s'homogénéiser et de donner la stœchiométrie recherchée. Le four est ensuite refroidi lentement à raison de 10 degrés par minute en moyenne jusqu'à la température ambiante. Le matériau massif de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ est ainsi obtenu et se présente sous la forme d'un lingot bien cristallisé (figure 5).



Figure 5 : Lingot obtenu du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

III.2. Préparation de la poudre $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$

Après avoir réalisé la synthèse du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, le lingot obtenu est broyé à l'aide d'un broyeur planétaire de marque FRITSCH appelé pulverisette 5. Le broyage est effectué pour préparer des poudres fines à très fines de différentes tailles de grains ($\leq 100 \mu\text{m}$), jusqu'à ($< 1\mu\text{m}$). Généralement, la dimension des grains obtenue varie avec le temps et la vitesse de rotation de broyage.

- Mode de fonctionnement du broyeur planétaire

Dans le broyeur planétaire de laboratoire «pulverisette 5», l'échantillon $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ massif est principalement broyé grâce au choc à haute énergie des billes de broyage (en agate), et également par friction entre les billes de broyage et les parois du bol. Les bols de broyage, contenant la matière CIGS à broyer et les billes de broyage, tournent autour de leur propre axe, sur un disque porteur rotatif dans le sens opposé. Les forces centrifuges issues des rotations du bol et du disque porteur agissent sur le contenu du bol. Au

démarrage du broyeur planétaire, la force issue de la rotation du bol provoque le broyage de l'échantillon par effet de friction des billes, qui se déplacent sur la paroi interne du bol.

A un moment déterminé, la force centrifuge plus importante du disque porteur entraîne le détachement de la matière à broyer et des billes de broyage, de la paroi interne du bol. A une vitesse élevée, les billes de broyage traversent le bol et écrasent la matière qui se trouve sur la paroi interne opposée. Il s'agit en l'occurrence, du broyage par effet de choc.

III.3. Préparation de la source de pulvérisation « la cible $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ »

La cible source utilisée pour la pulvérisation est réalisée à partir de poudre de CIGS stœchiométrique obtenue par broyage dont la taille des grains est inférieure à 1 μm . Pour ce faire, dans un premier temps, une quantité de cette poudre est placée dans une nacelle de 5 cm de diamètre et par la suite, elle est pressée à l'aide d'une presse hydraulique à 300 kg/cm^2 . Cette opération nous a permis de réaliser une cible plane de 3 mm d'épaisseur environ.

III.4. Caractérisation du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$

a) Diffraction des rayons X (DRX)

Pour s'assurer de la qualité cristalline du matériau préparé et vérifier s'il y a présence d'éventuelles phases secondaires dans celui-ci, il est nécessaire de procéder à une analyse de diffraction aux rayons X. La figure 6 illustre le spectre de diffraction des rayons X du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ préparé et réduit en poudre. Le spectre de diffraction RX de la poudre sert de point de repère pour l'analyse des couches qui seront par la suite déposées. En effet, la poudre présente toutes les orientations possibles pour le matériau utilisé, alors que les couches possèdent des orientations préférentielles, déterminées notamment par la méthode de dépôt. Le spectre RX de la poudre sert de « catalogue » des positions des pics de diffraction.

Les principaux pics se situent à 26,7°, 44,5°, 52,8° et 64,9° (tableau 2). L'identification de ces raies, c'est-à-dire la détermination des indices de Miller (h k l) des plans réticulaires, s'effectue en se basant sur les données relatives aux matériaux CuInSe_2 et CuGaSe_2 . Elles sont présentées respectivement dans les tableaux 3 et 4.

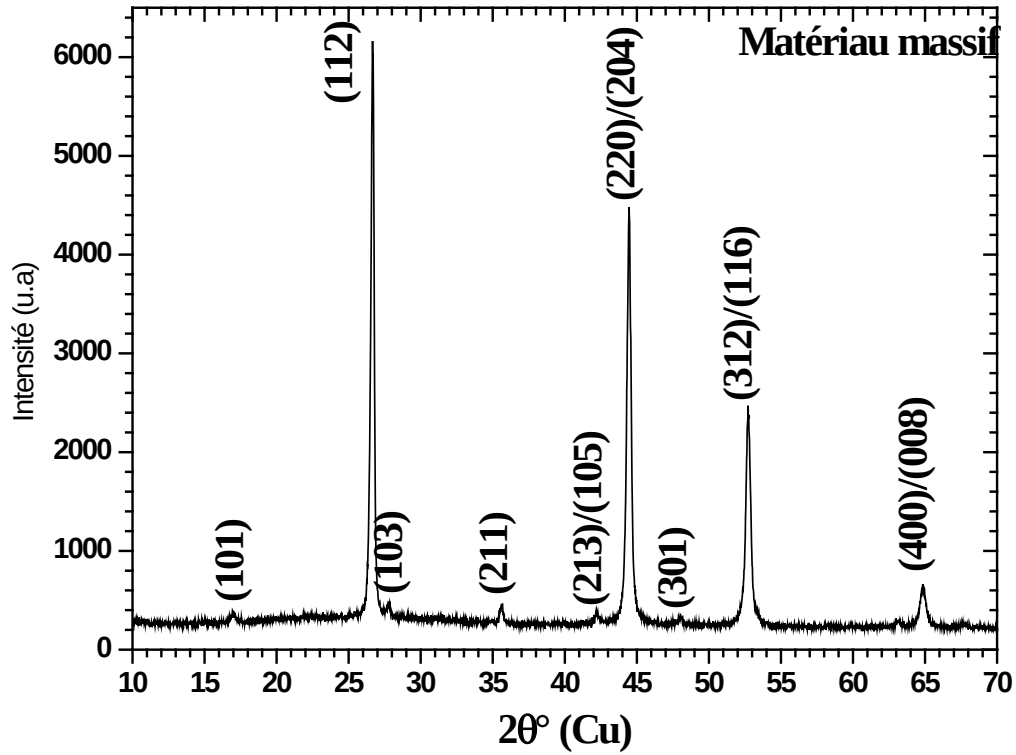


Figure 6 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre obtenue à partir du matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$, synthétisé par refroidissement lent programmé.

2θ (°)	d_{hkl}	(hkl)
26,7	3,34	(112)
44,5	2,04	(220)(204)
52,8	1,73	(312)(116)
64,9	1,43	(400)(008)

Tableau 2 : Pics de diffraction les plus intenses enregistrés pour le $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ massif.

Distance réticulaire d_{hkl} (observée)	Angle de diffraction $2\theta_{Cu}$ (°)	Indices de Miller (hkl)	Intensité relative I/I_0
5,2	17,04	(101)	5
3,34	26,67	(112)	70
3,20	27,86	(103)	5
2,52	35,60	(211)	15
2,15	41,99	(105)(213)	5
2,04	44,37	(204)(220)	100
1,90	47,83	(301)	5
1,743	52,45	(116)(312)	85
1,480	62,72	(323)(305)	5
1,446	64,37	(400)(008)	25
1,393	67,14	(411)(217)	3

Tableau 3 : Pics de diffraction des rayons X pour le matériau CuInSe₂ [13].

Distance réticulaire d_{hkl} (observée)	Angle de diffraction $2\theta_{Cu}$ (°)	Indices de Miller (hkl)	Intensité relative I/I_0
3,21	27,77	(112)	100
2,8	31,93	(200)	1
1,982	54,74	(220)	67
1,962	46,23	(204)	67
1,687	54,33	(312)	46
1,664	55,15	(116)	46
1,606	57,32	(224)	-
1,402	66,65	(400)	6
1,376	68,08	(008)	3

Tableau 4 : Pics de diffraction des rayons X pour le matériau CuGaSe₂ [14].

Cette indexation peut être vérifiée en calculant les positions de tous les pics de diffraction et en se basant sur l'indexation ainsi définie. En effet, pour le système quadratique ($a=b \neq c$) dans lequel cristallise les composés CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, la distance inter réticulaire d_{hkl} est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5)$$

et les paramètres de maille (ou paramètres cristallins) déduits sont :

$$a = 5,74 \text{ \AA}$$

$$c = 11,58 \text{ \AA}$$

En utilisant ces valeurs, nous avons calculé les positions de tous les pics de diffraction. En comparant les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales obtenues, nous avons pu vérifier notre indexation (Voir tableau 5).

hkl	101	112	103	211	105	213	220	301	312
d_{hkl}	5,15	3,33	3,20	2,51	2,15	2,14	2,03	1,89	1,73
2θ_{cal}	17,21	26,78	27,82	35,77	42,02	42,22	44,57	48,12	52,76
2θ_{obs}	17,10	26,67	27,77	35,62	42,18	42,18	44,50	48,01	52,73

Tableau 5 : Comparaison des positions théoriques et expérimentales des différents pics de diffraction.

L'indexation du spectre de diffraction nous a permis d'affirmer la cristallisation du matériau sous la forme allotropique connue sous le nom de structure chalcopyrite. En effet, on retrouve les pics caractéristiques de cette structure, qui sont dus à la distorsion présente dans cette structure et non pas pour la structure sphalérite. C'est la forme allotropique de cristallisation la plus cherchée pour des applications photovoltaïques avec ce type de matériau (tableau 6).

Groupe	Description	Pics correspondants
(i)	h,k,l/2 tous pairs ou tous impairs	(112), (312)(116)
(ii)	(h,k,l) tous pairs ou tous impairs	(220)(204), (400)(008)
(iii)	h pair et(k,l) impairs ou k pair et (h,l) impairs	(101), (103), (211), (213)(105), (301)

Tableau 6 : Les raies caractéristiques de la structure chalcopyrite.**b) EDS**

Dans le tableau 7, nous présentons les valeurs indiquant l'analyse compositionnelle EDS des éléments chimiques constituant notre matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$. La composition chimique en pourcentage atomique des différents éléments chimiques Cu, In, Ga et Se a été déterminée à trois endroits choisis arbitrairement sur la surface du lingot. La valeur moyenne indique que notre matériau est quasi-stœchiométrique.

N° d'emplacement	Analyse compositionnel EDS			
	at. % Cu	at. % In	at. % Ga	at. % Se
1	25.07	16.16	6.99	51.78
2	24.23	16.91	6.36	52.50
3	23.83	16.98	6.67	52.53
La moyenne mesurée	24.37	16.68	6.67	52.27
La moyenne théorique	25 .00	17.50	7.50	50.00

Tableau 7 : Analyse compositionnelle EDS du matériau synthétisé CIGS massif.

c) Cartographie élémentaire des surfaces du lingot

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS ou EDXS) utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. C'est l'application de la loi du physicien britannique H.J. Moseley [15] et R. Castaing [16] qui furent les premiers à l'avoir réalisée avec une microsonde.

Le microscope est équipé en général d'un détecteur EDS, il est utilisé pour faire de la micro-analyse X. On peut former une image à l'aide du rayonnement X caractéristique d'un des éléments de l'échantillon. On obtient ainsi la carte de répartition de l'élément (cartographie X ou image X) considéré dans l'échantillon.

La cartographie est un outil qui permet d'appréhender dans une seule image, la distribution d'un élément donné ou la corrélation entre plusieurs éléments. Le faisceau d'électrons se déplace sur l'échantillon et le dispositif de balayage acquiert des spectres en dispersion d'énergie de rayons X (EDS). Pour une surface choisie sur le lingot, l'acquisition des données peut se faire soit en une dimension (ligne de profil) soit à deux dimensions (cartographie). Le détecteur EDS est sensible aux photons X des éléments : Cu, In, Ga et Se, dont on peut obtenir une carte de répartition de chaque élément. La cartographie sur une surface choisie des éléments constituant le lingot du composé CIGS est montrée sur la figure 7. Il est possible d'attribuer une couleur à un élément chimique donné et d'analyser toute la surface observée de manière à identifier la répartition de tous les éléments présents dans l'échantillon et obtenir des renseignements sur son homogénéité. L'intensité de l'éclairement d'une couleur indique la quantité relative de l'élément dans cette région. La connaissance de la répartition des éléments en chaque point de l'image est l'objectif de la cartographie élémentaire X.

D'après la figure 8, on constate qu'il y a un contraste de phase pour les éléments : Cu, In, Ga et Se qui sont répartis de façon homogène sur toute la surface du lingot.

Puisque la cartographie élémentaire associe l'imagerie et l'analyse, il s'agit dans un premier temps d'analyser toute la surface observée de manière à identifier tous les éléments présents dans l'échantillon, puis de faire l'acquisition et l'analyse élémentaire de tous les points de l'image comme indiqué ci-dessus. Parfois, au cours de l'analyse de la surface, on détecte la présence d'un autre élément que celui de notre matériau Cu(In,Ga)Se_2 . Dans ce cas, on doit l'identifier et déterminer sa composition. En mode cartographie, on effectue un

balayage avec un faisceau d'électrons qui va amener celui-ci sur chaque point de l'échantillon (comme en imagerie classique). L'analyse de l'émission X pour chacun de ces points permet de déterminer leur composition.

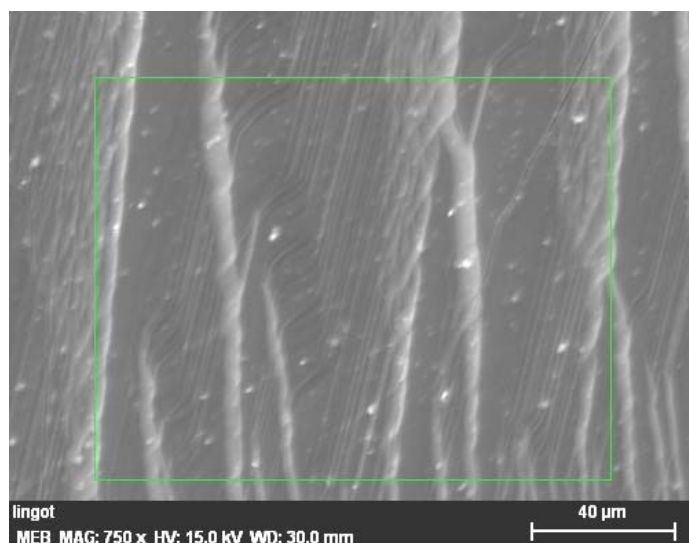


Figure 7 : Surface choisie du lingot synthétisé $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

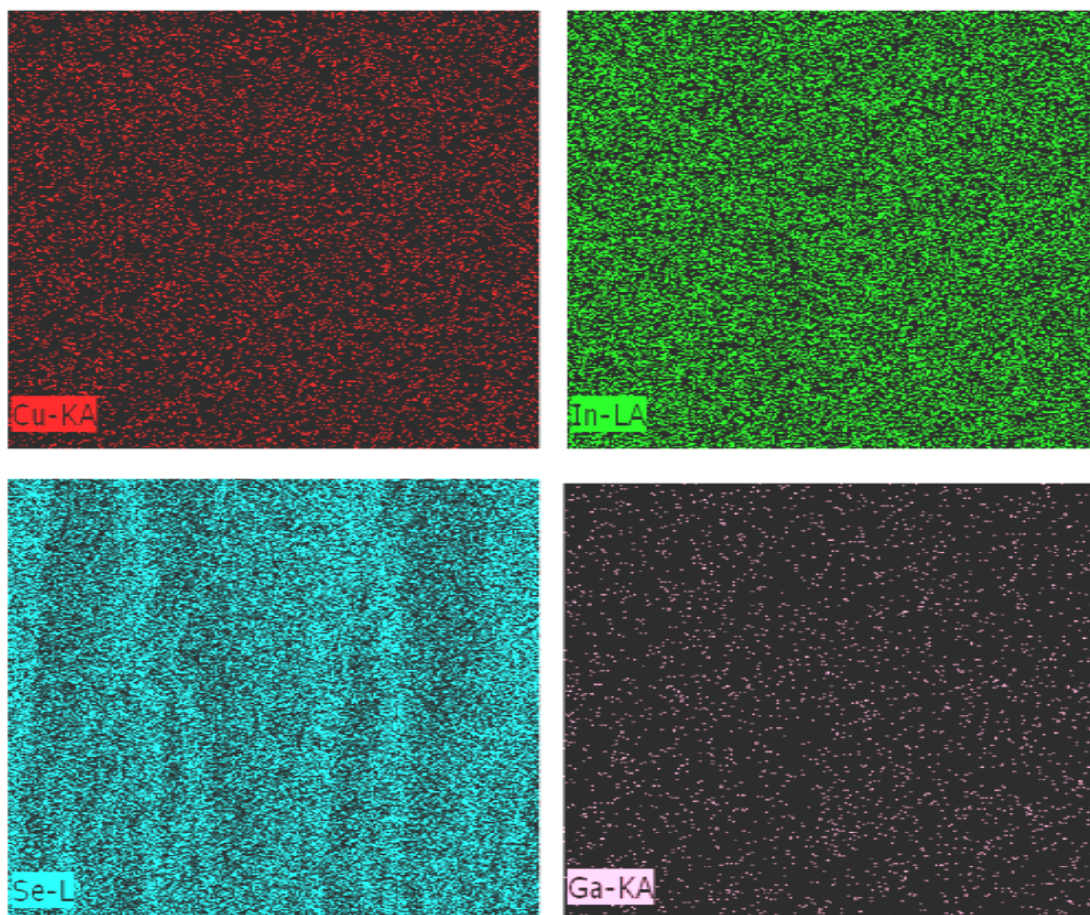


Figure 8 : Cartographie élémentaire des éléments Cu, In, Ga et Se, (INSA de Toulouse).

Au cours de l'analyse en surface du lingot synthétisé, des éléments d'Oxygène et de Silicium ont été identifiés dans l'échantillon mais en très faible quantité. Ces éléments proviennent des éclats du tube en quartz (SiO_2) à son ouverture. L'image MEB de la surface analysée est représentée à la figure 9.

Pour connaître la répartition de ces derniers éléments en surface, la cartographie X caractéristique des différents éléments chimiques : silicium (Si) et oxygène (O) a permis de mettre en évidence une grande analogie de répartition entre ces deux éléments (figure 10).



Figure 9 : Image MEB d'une surface de lingot du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

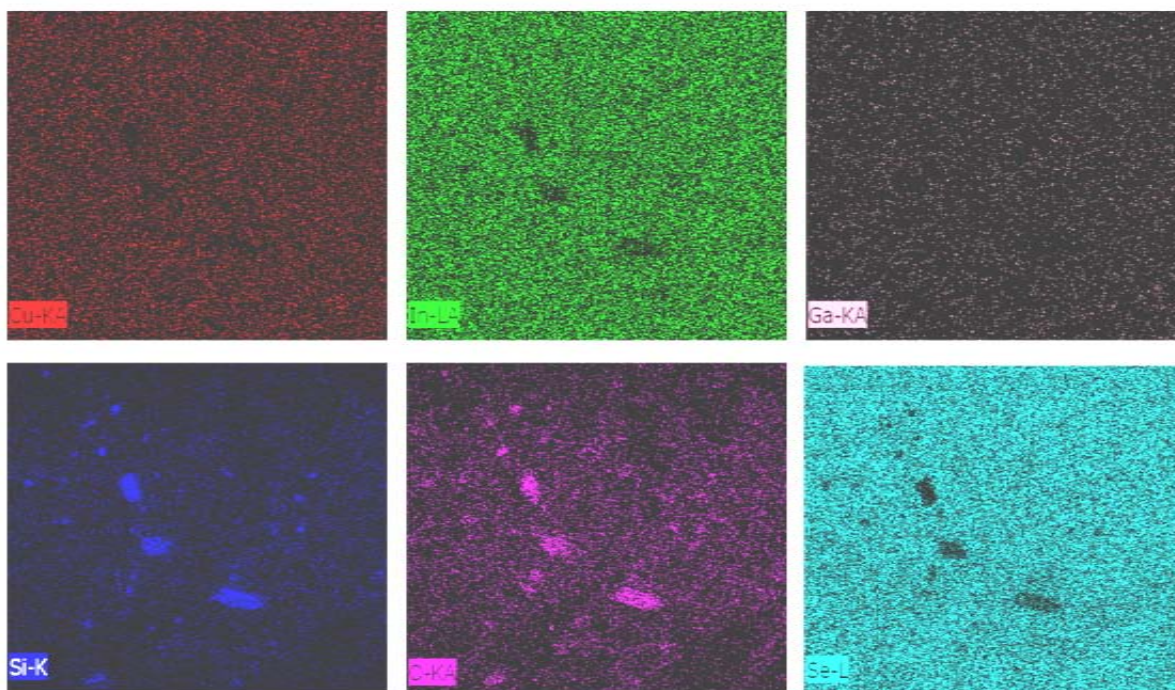


Figure 10 : Cartographie X de la surface du lingot du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ en faisant apparaître l'oxygène et le silicium, (INSA de Toulouse).

IV. Elaboration des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$

IV.1. Description du procédé d'élaboration

La pulvérisation est un procédé par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide en bombardant cette surface par des particules énergétiques (généralement des ions d'Argon). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes du matériau cible.

Tous les échantillons que nous avons obtenus de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ en couches minces ont été élaborés par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence « sputtering ». Ce procédé a été décrit dans le chapitre III section II.2.5. Dans notre cas, la décharge électrique est fournie par un générateur radio-fréquence ($f = 13,56$ MHz). Le principe de cette polarisation repose sur la différence de mobilité qui existe entre les ions d'Argon (Ar^+) et les électrons.

IV.2. Dispositif de la pulvérisation cathodique radiofréquence

Le système de pulvérisation cathodique RF utilisé lors de cette étude se compose d'une chambre de croissance de couches minces sous vide (la cloche), d'un système de pompage, d'une seule cible à pulvériser (composée de CIGS stœchiométrique en poudre pressée), d'un générateur de puissance et de différentes lignes de gaz (O_2 et Ar). La chambre de dépôt dispose d'un porte substrat qui permet de fixer un ou plusieurs échantillons. Le système de pompage relié à l'enceinte est constitué de deux pompes : une pompe primaire qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-3} mbar et une pompe turbo-moléculaire qui permet d'instaurer dans la chambre un vide de l'ordre de 10^{-8} mbar. La pression dans l'enceinte de dépôt est mesurée grâce à une jauge penning fixée à la cloche. Avant d'introduire le gaz Argon (Ar), le vide atteint une pression de l'ordre de 10^{-7} mbar.

La chambre de dépôt dispose d'une seule cathode (emplacement de la cible), qui permet le dépôt d'une seule couche à chaque fois. L'enceinte est équipée d'un cache qui permet de faire une pré-pulvérisation de la cible afin d'en nettoyer la surface, avant dépôt, tout en protégeant le substrat.

IV.3. Source magnétron

La cathode magnétron constitue un perfectionnement de la cathode conventionnelle qui permet d'accroître la vitesse de dépôt en associant un champ magnétique intense perpendiculaire au champ électrique. Lorsqu'une particule chargée est plongée dans un champ

magnétique, elle subit une force proportionnelle au produit vectoriel de sa vitesse et de l'intensité du champ : $\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$ (où q est la charge de la particule).

Lors de la pulvérisation, le nombre de particules éjectées dépend du nombre d'ions Ar⁺ présents dans le plasma et surtout à proximité de la cible. Si on superpose au champ électrique de polarisation des électrodes un champ magnétique parallèle à la cathode, la composante du champ magnétique parallèle à la surface de la cible modifie la trajectoire des électrons, comme le montre la figure 11. Par conséquent, la durée de présence des électrons près de la cible est augmentée. Ce confinement des électrons augmente la quantité d'espèces ionisées, responsable de la pulvérisation. La densité de plasma étant plus élevée, ceci entraîne une augmentation du taux de pulvérisation et de la vitesse de dépôt [17]. De nombreuses géométries magnétron sont possibles. Dans notre cas, il s'agit d'un magnétron plan circulaire.

IV.4. Condition de dépôt pour l'élaboration des couches minces CIGS

Pour réaliser des couches minces de CIGS par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, une cible unique de poudre pressée de CIGS stœchiométrique est utilisée. Son diamètre est de 50 mm. Avant de commencer la déposition du CIGS en couche mince une étape de pré-pulvérisation est d'abord effectuée. Ce procédé permet de dégazer et d'équilibrer la surface de la cible en termes de composition. La puissance appliquée à la cible, la pression de travail et le débit de gaz Argon font l'objet d'une étude paramétrique avec pour objectif l'obtention des meilleures qualités des couches absorbantes CIGS. Le tableau 8 répertorie les conditions de dépôt utilisées. Différentes natures de substrats ont été employées selon les expériences à mener. Des substrats de verre et d'autres de SnO₂:F/verre bien nettoyés ont été utilisés.

Le schéma de principe du dispositif de pulvérisation cathodique RF à magnétron, est représenté dans la figure 12. Le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des absorbeurs CIGS est montré sur la figure 13.

Conditions	Valeur
Puissance (w)	60
Débit d'Argon (%)	25
Distance cible-substrat (mm)	75
Pression partielle dans l'enceinte de dépôt (mbar) après introduction d'argon	10^{-3}

Tableau 8 : Conditions de dépôt utilisées pour l'élaboration des couches minces de CIGS par pulvérisation cathodique RF.

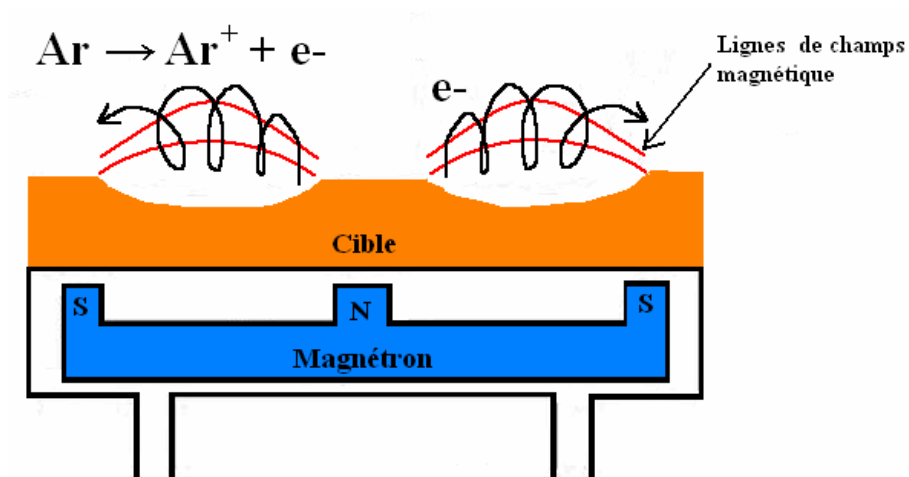


Figure 11 : Effet magnétron en pulvérisation cathodique RF.

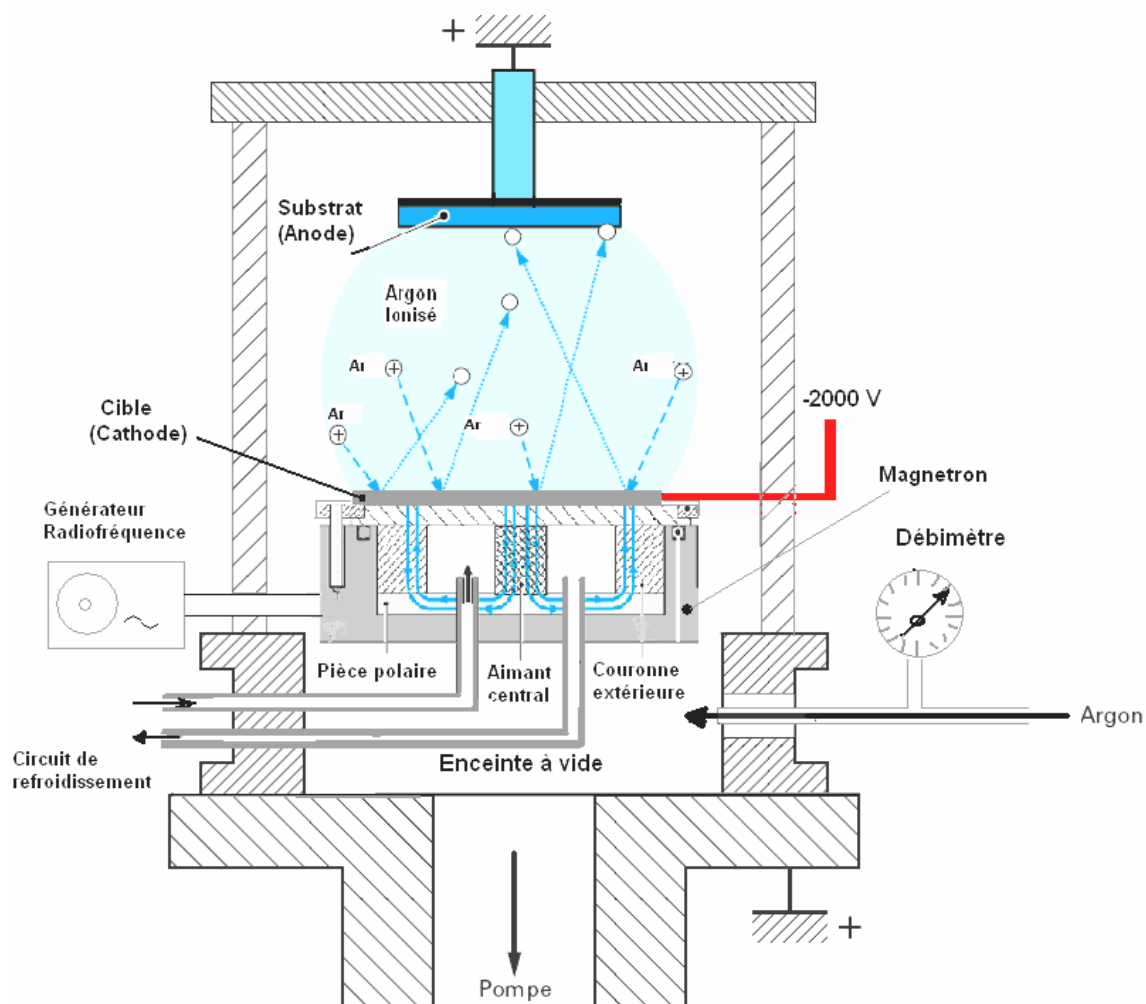


Figure 12 : Schéma de principe du dispositif de pulvérisation cathodique RF à magnétron.



Figure 13 : Dispositif expérimental du pulvérisateur cathodique utilisé au laboratoire CNRS-PROMES de Perpignan-France.

V. Caractérisation des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ obtenues par sputtering

V.1. Caractérisation structurale

Les propriétés structurales englobent la structure cristallographique des couches de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ainsi que leur morphologie en surface et en tranche.

V.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (RX) est utilisée afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau, de montrer éventuellement l'existence ou non d'une direction de croissance cristallographique préférentielle et surtout de déterminer la présence de phases secondaires dans le matériau s'il y a lieu.

Les analyses RX que nous avons effectués ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type Philips PW 1729 (figure 14) à géométrie horizontale dans une configuration θ - 2θ . Les RX sont produits par une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde moyenne de 1.5402 Å avec une tension accélératrice de 40 kV et un courant de 40 mA.

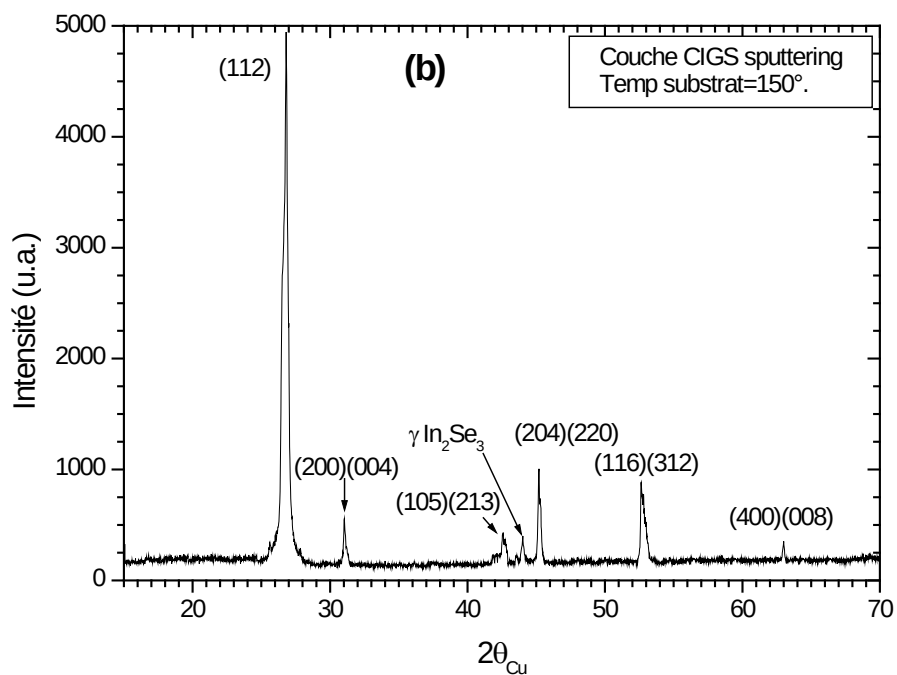
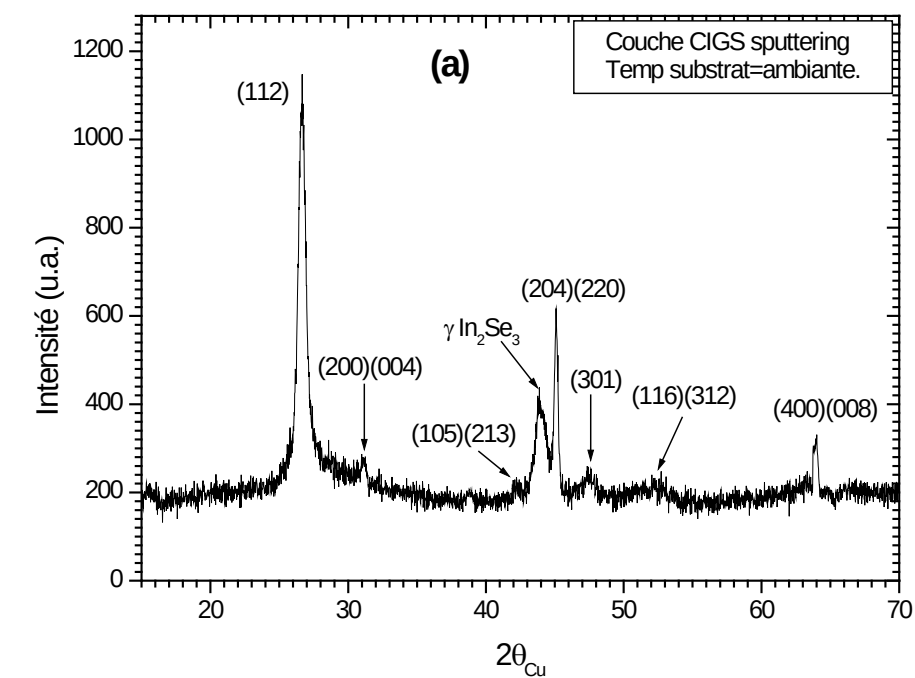


Figure 14 : Dispositif de diffraction de rayon X utilisé (Université de Perpignan).

Les spectres de diffraction de RX de couches minces polycristallines de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ quasi-stœchiométrique sont présentés sur les figures 15 et 16. Les figures 15-a, 15-b, 15-c et 15-d montrent les spectres RX de films minces déposés sur des substrats de verre (1 mm d'épaisseur) par rf-magnétron sputtering à différentes températures de substrats et cela respectivement à : ambiante, 150 °C, 250 °C et 300° C. Par contre les figures 16-a, 16-b et 16-c, correspondent aux RX des échantillons précédents mais recuits à 300 °C pendant une heure dans une atmosphère d'Argon.

Sur tous les spectres, nous constatons que le pic de diffraction le plus intense correspond au plan réticulaire (112). En intensités relatives, on peut affirmer l'existence d'une orientation préférentielle qui indique que l'axe [112] peut être considéré comme un axe de croissance des couches élaborées. Par contre la présence des raies de diffraction (103), (211) et (213)/(105) sont caractéristiques d'une sous-structure chalcopryrite qui prouve bien que les échantillons analysés cristallisent dans cette dernière. Contrairement à la sous structure sphalérite, la sous-structure chalcopryrite est la plus adaptée pour les applications photovoltaïques [18].

En revanche, dans les couches élaborées à la température ambiante et 150 °C (figure 15-a et 15-b), Il est important de noter la présence d'un pic de diffraction n'appartenant pas au matériau $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ de départ. D'après les tables ASTM : American Society for Testing and Materials, ce pic est associé probablement à la présence d'une phase secondaire $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$. Pour les applications photovoltaïques envisagées, il est nécessaire d'empêcher l'apparition de phases indésirables comme : $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ et In_2Se_3 pour obtenir la meilleur stœchiométrie possible et une bonne cristallisation des couches fabriquées. D'après plusieurs auteurs, l'origine de ces phases est due à un excès de sélénium (Se) par rapport à d'autres constituants. Ce comportement est normale puisque le sélénium présente une énergie cinétique plus grande, et qu'il est volatile par rapport au Cu et In [19]. En comparant les intensités relatives, l'apparition de la raie de diffraction qui représente la phase secondaire $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ est plus prononcée dans le cas où le dépôt est effectué à température ambiante (figure 15-a). Ce pic s'atténue (figure 15-b), jusqu'à la disparition totale, comme dans le cas du dépôt à température de substrat de 250 °C et 300°C (figure 15-c et 15-d).



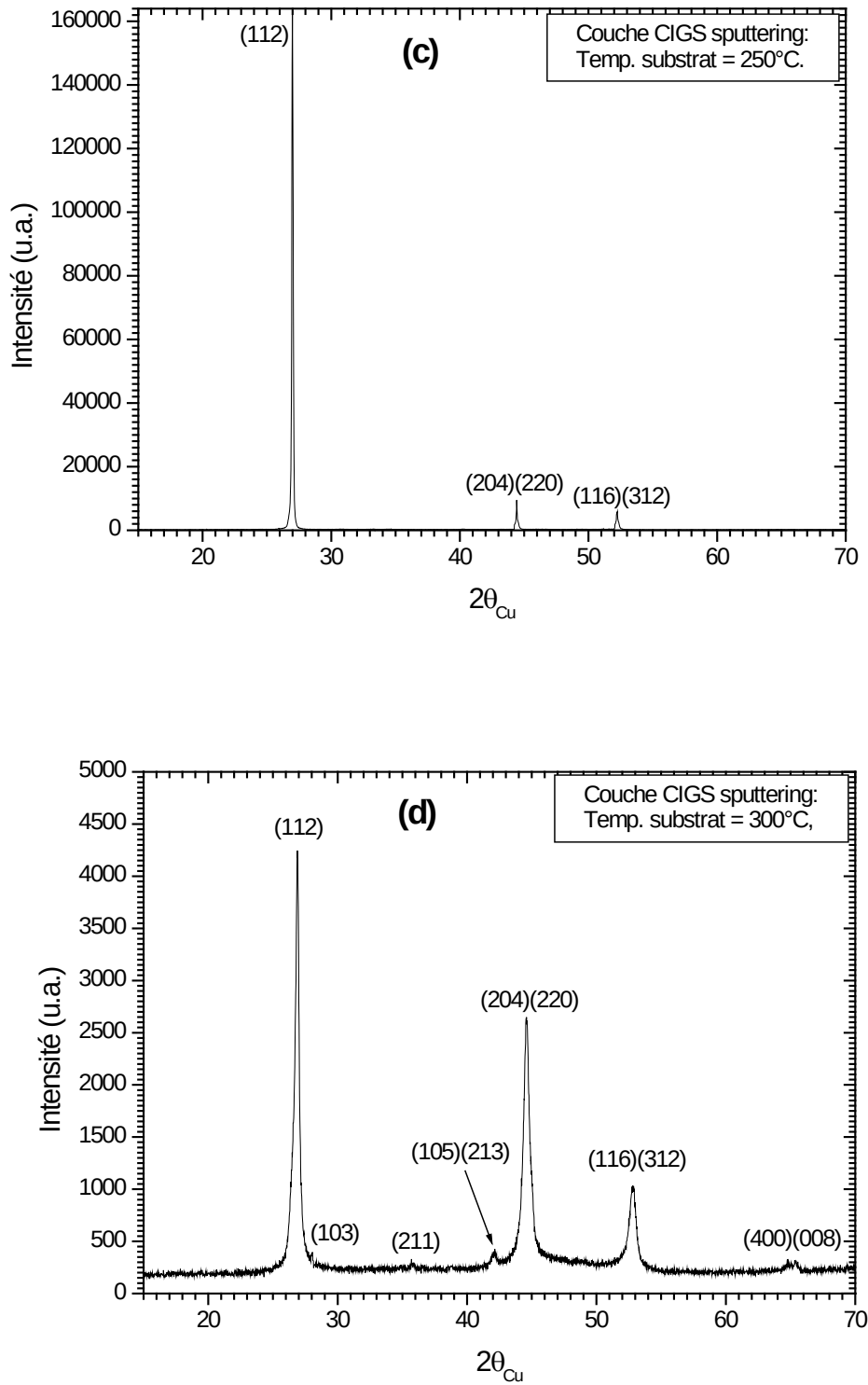


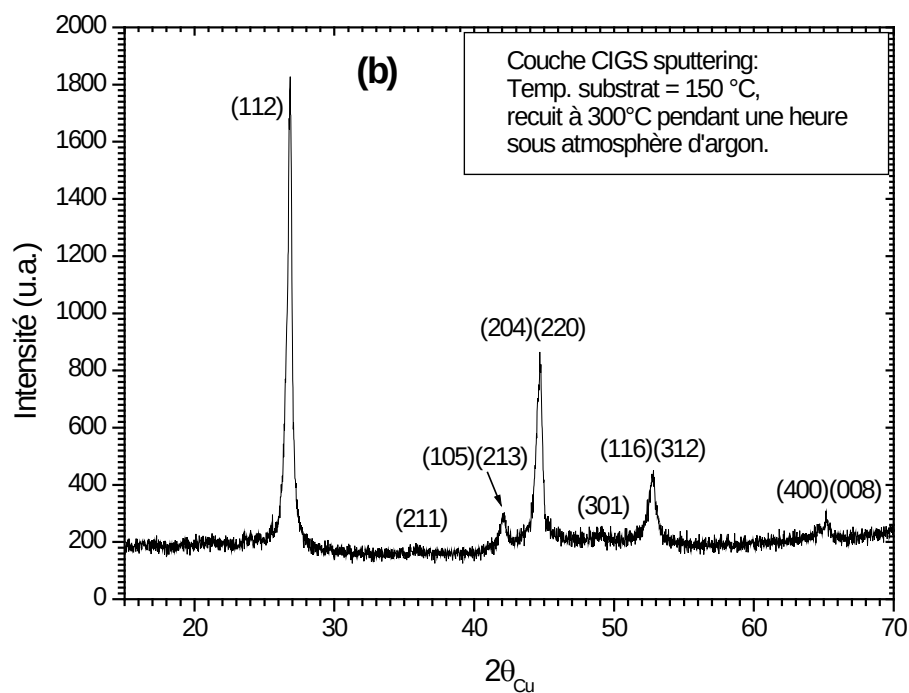
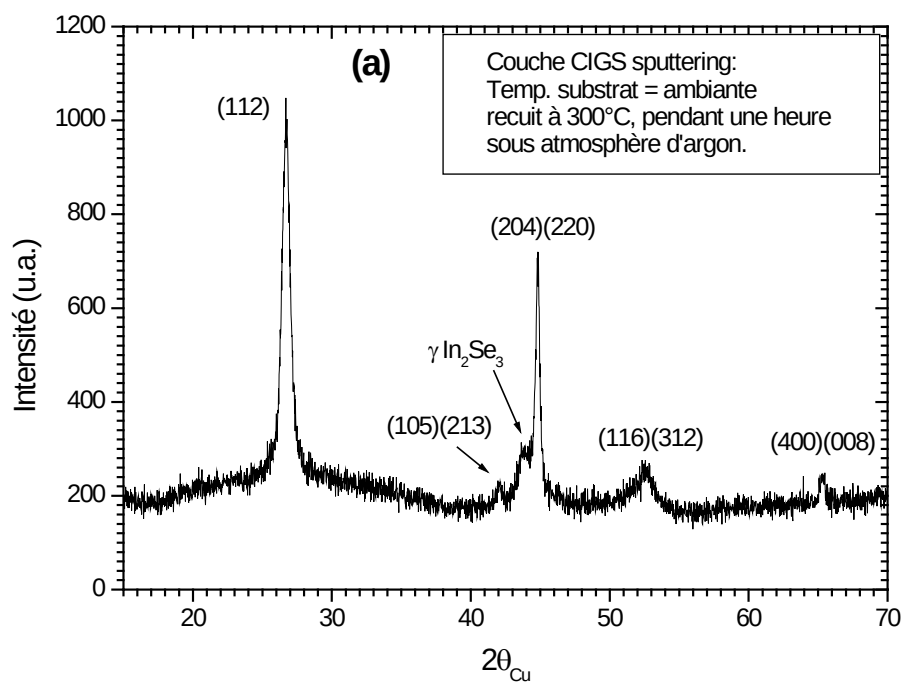
Figure 15 : Diffraction des rayons X des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées sur verre par rf-magnétron sputtering à différentes température de substrat : (a) ambiante, (b) 150 °C, (c) 250 °C et (d) 300 °C.

La figure 16 présente les spectres de diffraction de rayons X pour les échantillons déposés sur verre isolant et qui ont subi un recuit à 300 °C sous atmosphère d'Argon pendant une heure. Toutes les couches présentent la même forme allotropique de cristallisation, à savoir la structure chalcopyrite. L'orientation préférentielle (112) des couches est accentuée. Nous notons également la présence des pics de diffraction associés aux plans (211), (220)(204), (312)(116) et (400)(008) avec des intensités relatives variables avec les conditions de dépôt.

Pour les films minces déposés sur verre à température de substrat de 150°C, malgré le recuit, la figure 16-a montre la présence d'un pic de diffraction n'appartenant pas au matériau CIGS. Cette phase secondaire correspondant probablement à la phase $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$. Elle a été déjà observée pour les échantillons non recuits obtenus à des températures de substrat inférieures à 250°C.

Nous notons également que les recuits des couches élaborées à des températures de dépôt supérieures ou égales à 150°C provoquent une nette amélioration de la cristallinité des échantillons et on n'observe aucune phase secondaire, sauf celle du matériau de départ (figure 16-b et 16-c). Cette amélioration de la cristallisation permet d'empêcher la présence des phases secondaires qui se manifestent comme des défauts électriquement actifs apparaissant dans le gap de la couche.

D'autre part, nous remarquons un léger déplacement du spectre de diffraction vers les faibles angles lorsque la température du substrat augmente. Cette observation a été également rapportée par Kressler et al [20] pour les matériaux élaborés par co-évaporation. Nous attribuons ce shift à la légère variation de la largeur de la bande interdite due à la faible diminution de la composition en gallium comme le confirme les valeurs des rapports $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ mesurées par EDS.



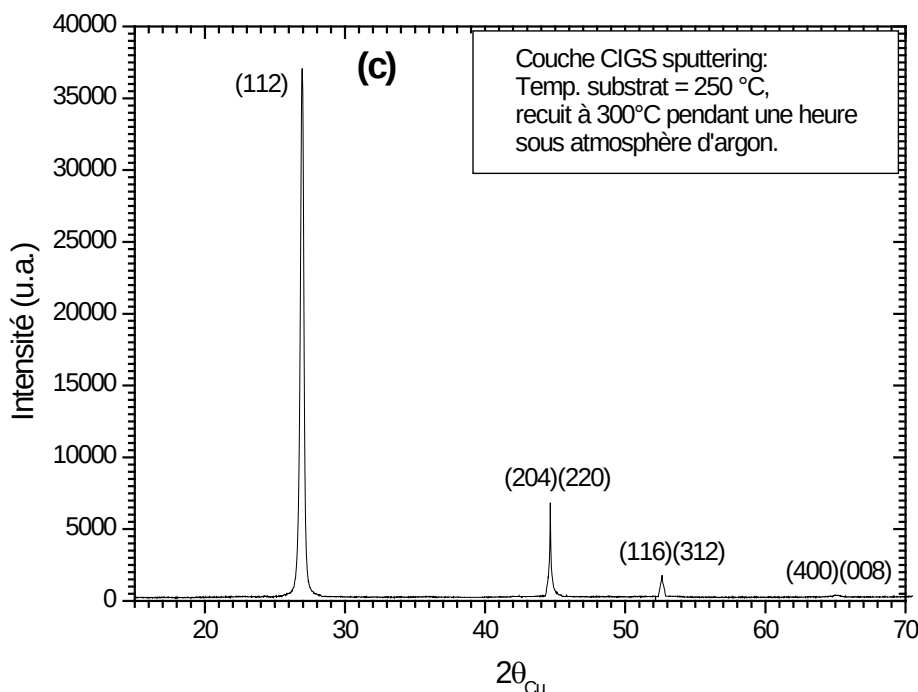


Figure 16 : Diffraction des rayons X des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées sur verre par rf-magnétron sputtering pour des températures de dépôt : (a) ambiante, (b) 150 °C, (c) 250 °C et par la suite recuites à 300 °C pendant une heure dans une atmosphère d'Argon.

Pour compléter notre étude sur les analyses RX et dans l'optique d'élaborer des cellules solaires à base de CIGS, nous avons choisi de déposer les films minces de CIGS sur des substrats conducteurs de SnO_2 dopé fluor sur verre. Les résultats RX obtenus sur les substrats de verre, nous ont permis de fixer la température du substrat SnO_2 :F/verre à 300°C.

La figure 17, montre le spectre de diffraction des rayons X des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées sur SnO_2 :F/verre par rf-magnétron sputtering pour une température de dépôt 300 °C. On observe une bonne qualité cristalline du dépôt réalisé. On retrouve les pics principaux déjà rencontrés pour les couches de CIGS déposées sur substrat de verre. Par ailleurs, une partie des pics observés correspondent au substrat de SnO_2 :F, dont le relevé des positions des pics de diffraction et des plans réticulaires correspondants est indiqué sur les fiches ASTM. Ceci confirme bien l'absence de phases secondaires pour ce domaine de température de dépôt.

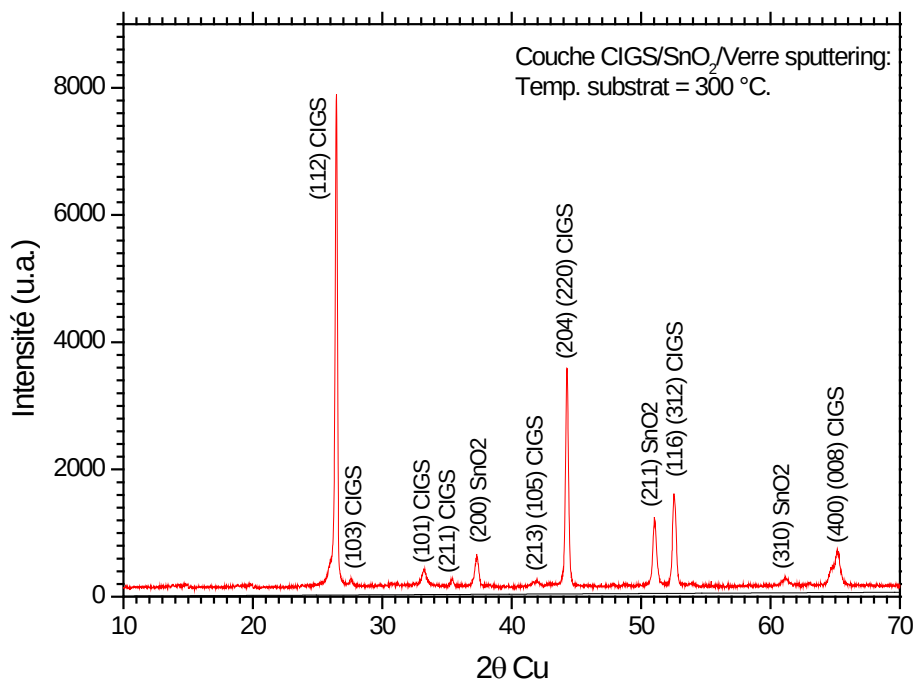


Figure 17 : Diffraction des rayons X des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées sur $\text{SnO}_2\text{:F/verre}$ par rf-magnétron sputtering, températures de dépôt 300 °C.

V.1.2. Composition chimique

Les analyses de la composition chimique (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 5310 LV, équipé d'une sonde (figure 18). Les mesures ont été effectuées le plus souvent avec une tension accélératrice du faisceau d'électrons incident de 20 keV, avec une estimation d'erreur d'analyse de 2%. Les résultats des compositions chimiques sont résumés dans le tableau 9 pour des couches minces déposées sur des substrats de verre et conducteurs de $\text{SnO}_2\text{:F/verre}$.

L'analyse EDS a révélé un domaine de quasi-stœchiométrie pratiquement pour toutes les couches élaborées. Comme il est montré au tableau 9. Pour une température de substrat à l'ambiante, le domaine de quasi-stœchiométrie est un peu bouleversé. Effectivement, on remarque un excès de sélénium et d'indium dû probablement la présence de la phase secondaire observée déjà aux RX dans ce domaine de température. On remarque une très faible diminution du rapport $[\text{Ga}]/[\text{Ga}+\text{In}]$. Cette dernière est provoquée par l'augmentation de la température de substrat pour les échantillons non recuits. Cette faible diminution est

probablement due à la variation des propriétés électriques et optiques du matériau (e.g. l'énergie de gap).

Le résultat de l'EDS est nettement meilleur pour le dépôt sur $\text{SnO}_2\text{:F/verre}$. Par comparaison avec ceux réalisés sur substrat isolant de verre, nous pouvons constater une nette amélioration. La stœchiométrie pour les couches déposées sur $\text{SnO}_2\text{:F}$ est améliorée après recuit à une température de 550 °C pendant 1h sous une atmosphère d'Argon. L'étude de la stœchiométrie des couches déposées sur des substrats de $\text{SnO}_2\text{:F/verre}$ nous intéresse plus particulièrement, afin d'étudier la possibilité de fabriquer une cellule solaire superstrate. Par ailleurs, l'étude du dépôt sur verre, nous a permis de bien cerner les conditions expérimentales de croissance.

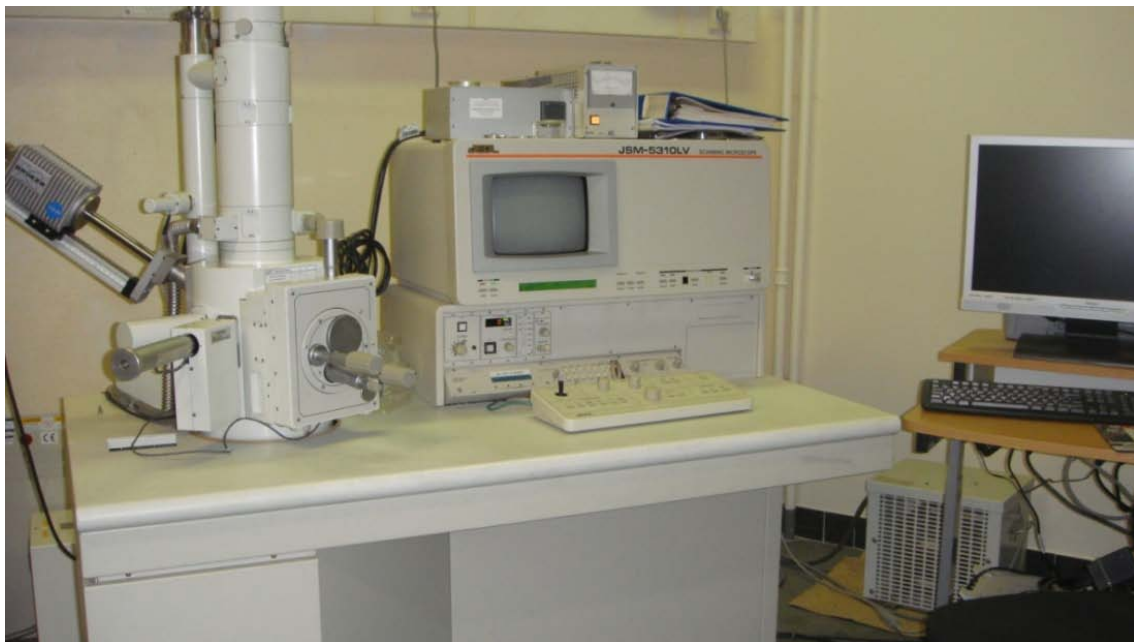


Figure 18 : Appareillage utilisé pour les mesures EDS, (INSA de Toulouse).

N° Ech.	Substrat	Temp. de substrat (C°)	Temp. de recuit (C°)	at.% Cu	at.% In	at.% Ga	at.% Se	[Ga]/[Ga+In]	[Cu]/[Ga+In]
1	Verre	Ambiante	Non recuit	20.99	18.52	7.33	53.17	0.28	0.81
2	Verre	Ambiante	300	23.98	18.85	6.10	51.07	0.24	0.96
3	Verre	150	Non recuit	25.56	19.62	7.27	47.56	0.27	0.95
4	Verre	150	300	24.44	19.39	7.49	48.68	0.27	0.91
5	Verre	250	Non recuit	25.72	20.45	6.98	46.85	0.25	0.93
6	Verre	250	300	25.94	17.84	5.64	50.57	0.24	1.01
7	Verre	300	Non recuit	23.89	17.61	7.34	51.16	0.29	0.95
8	SnO ₂ :F/verre	300	Non recuit	21.75	17.43	7.26	53.57	0.29	0.88
10	SnO ₂ :F/verre	300	550	23.59	14.81	7.10	54.50	0.32	1.07

Tableau 9 : Composition chimique des couches minces du $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées sur verre et substrat conducteurs SnO₂ : F/Verre par pulvérisation cathodique RF.

V.1.3. Morphologie

A) MEB

Cette caractérisation permet de visualiser la surface des couches. Pour caractériser nos couches à une échelle microscopique, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais) de marque HITACHI S-4500 caractérisé par l'émission à effet de champ et la résolution qui peut aller jusqu'à 1.5 nm à 15 kV. Il est couplé avec un dispositif d'analyse RX en mode dispersion d'énergie (EDS), ceci permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon à partir des raies d'émission X caractéristiques des atomes, ce qui offre donc la possibilité de faire la cartographie X.

A1) Analyse du dépôt de CIGS élaboré à la température ambiante

Pour avoir des propriétés électroniques correctes (en particulier pour les longueurs de diffusion de porteurs), de grosses cristallites sont préférables. Mais, dans ce cas, les épaisseurs des couches seront grandes et les résistances séries probablement trop élevées. Une couche d'épaisseur de 2 à 4 μm constituée de cristallites de dimensions limitées et ordonnées en structure quasi-colonnaire devrait être adéquate pour un absorbeur, mais, dans ce cas, le substrat doit se couvrir correctement par la couche absorbante. Quelques régions du substrat pourraient ne pas être couvertes, ayant pour résultat la réduction de la résistance shunt. Une solution intermédiaire pourrait être préférable, avec une structure non colonnaire et des cristallites plus petites résultant en une morphologie plus compacte, comme le montre la figure 19, pour une couche déposée par sputtering sur verre à la température ambiante sans recuit.

Les couches déposées sur $\text{SnO}_2\text{:F/verre}$ à la température ambiante présentent des surfaces uniformes, compactes et homogènes avec des cristallites très soudées dont la taille est de l'ordre d'une centaine de nanomètres (figure 20).

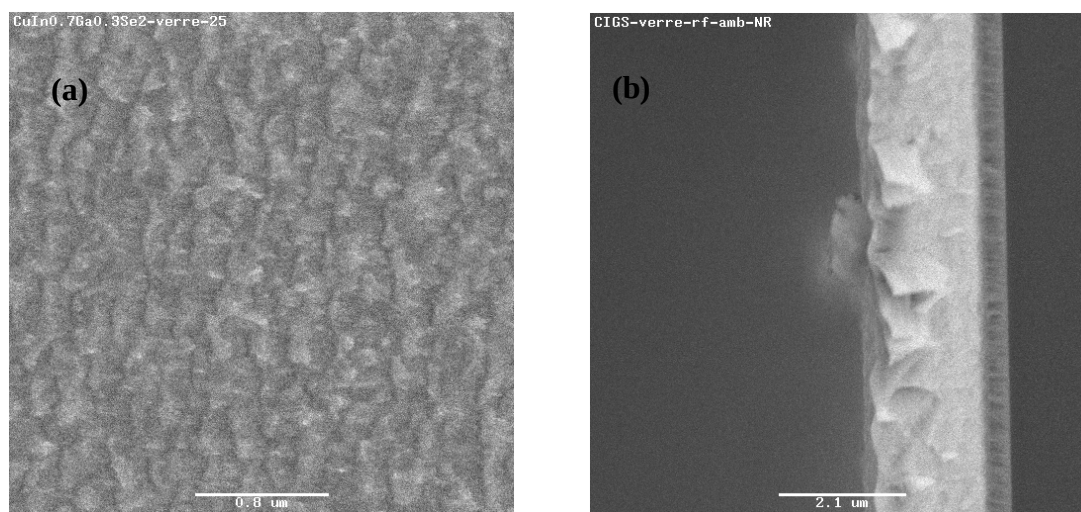


Figure 19 : Morphologie (a) en surface, (b) en coupe d'une couche mince $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposée par sputtering sur verre à la température ambiante.

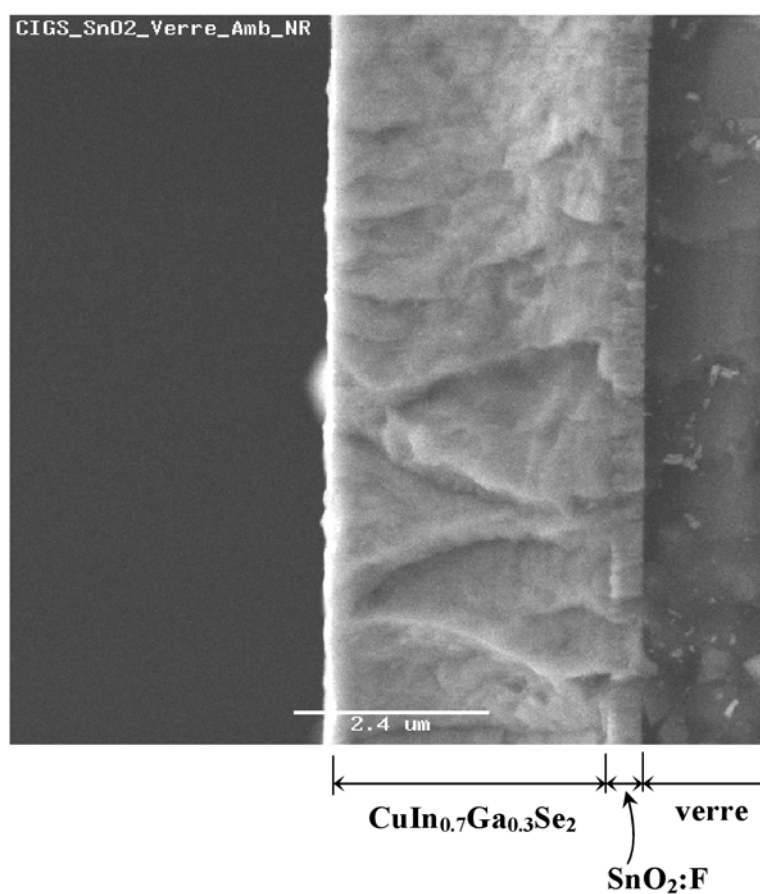


Figure 20 : Morphologie de la surface d'une couche mince $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposée par sputtering sur $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Verre}$ à la température ambiante.

A2) Effet de la température de substrat sur la morphologie

L'observation des surfaces des couches élaborées en augmentant la température de substrat (T_{sub}) permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains, des îlots et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative des couches.

Les images MEB des couches déposées à la température de substrat de 150 °C, 250 °C et 300 °C, sur des substrats de verre, sont représentées respectivement sur les figures 21-23. La surface de ces couches montre un fond homogène et peu dense, avec une distribution non homogène des îlots de 1 μm de taille en moyenne.

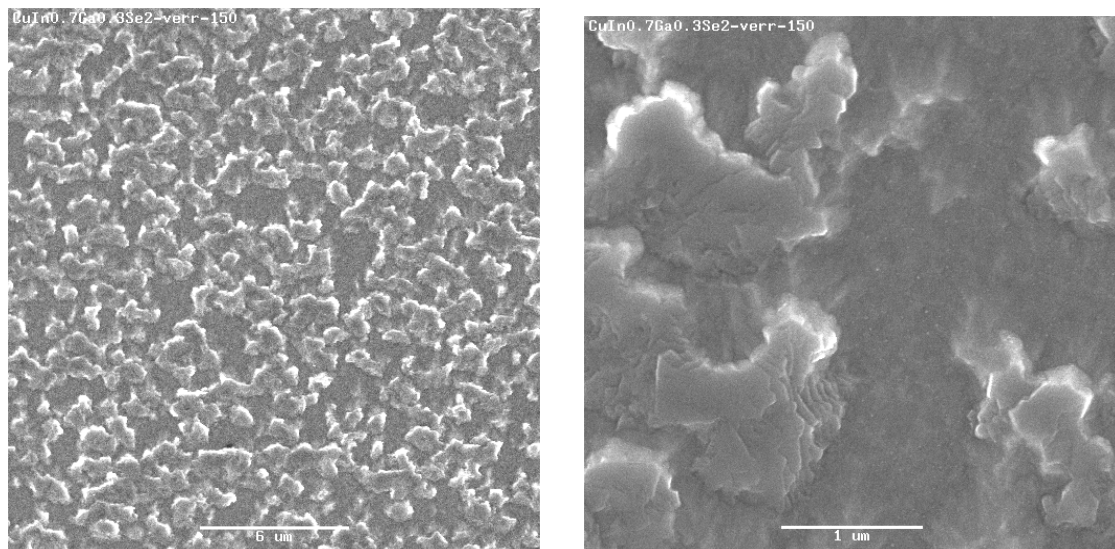


Figure 21 : Morphologie de la surface des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées par sputtering à 150°C, non recuites.

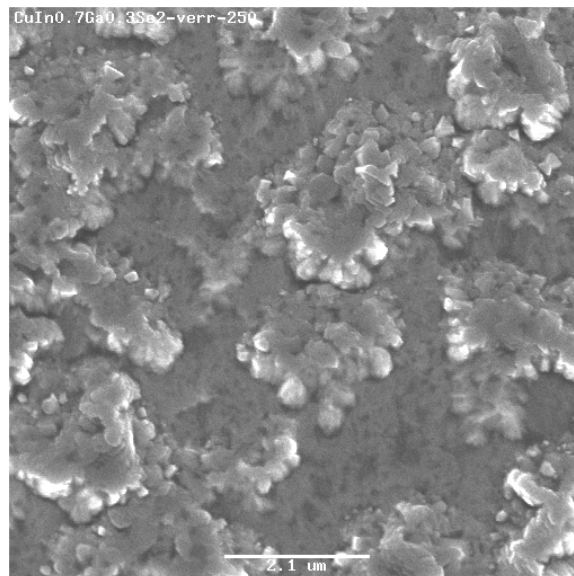


Figure 22 : Morphologie de la surface des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées par sputtering à 250°C, non recuites.

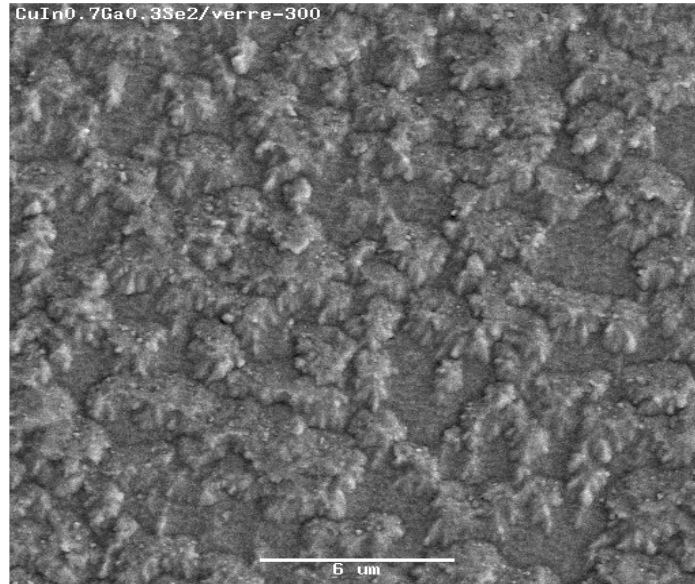


Figure 23 : Morphologie de la surface des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées sur un substrat de verre, par sputtering à 300°C, non recuites.

A3) Traitement thermique

Après avoir réalisé les dépôts, les échantillons obtenus ont subi un recuit thermique sous atmosphère neutre (circulation d'Argon) à une température de 300 °C pendant 1 heure. Le four est horizontal, et la température est contrôlée par un thermocouple lié à un régulateur de température.

Les images MEB des films recuits à 300 °C durant 1h déposés à différentes températures de substrat : ambiante, 150 °C et 250 °C sont représentées respectivement sur les figures 24 à 26.

Le film déposé à la température ambiante (figure 24) présente un fond compact et lisse et des grains distribués de façon non homogène sur la surface avec des petites tailles.

Les deux autres films déposés à la température de substrat de 150 °C (figure 25) et 250 °C (figure 26) présentent également un fond compact et des grains distribués de façon non homogène sur la surface avec une taille moyenne de l'ordre de 0.2 à 1 µm. Donc, on peut conclure que, les couches deviennent plus homogènes avec l'augmentation de la température de substrat.

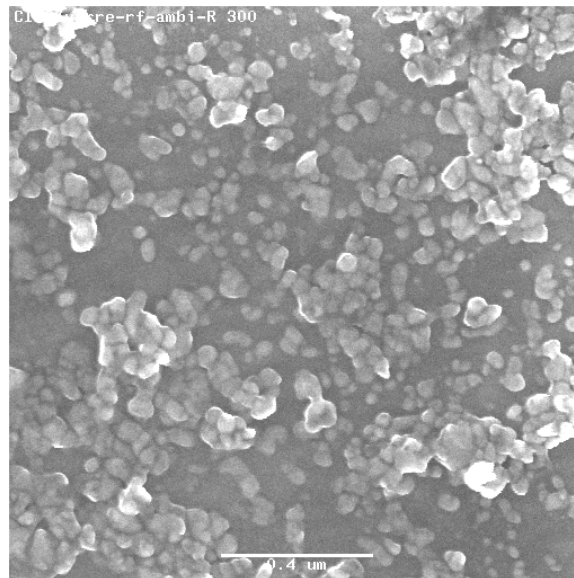


Figure 24 : Morphologie de la surface des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées par sputtering à la température ambiante, recuites à 300°C (1h).

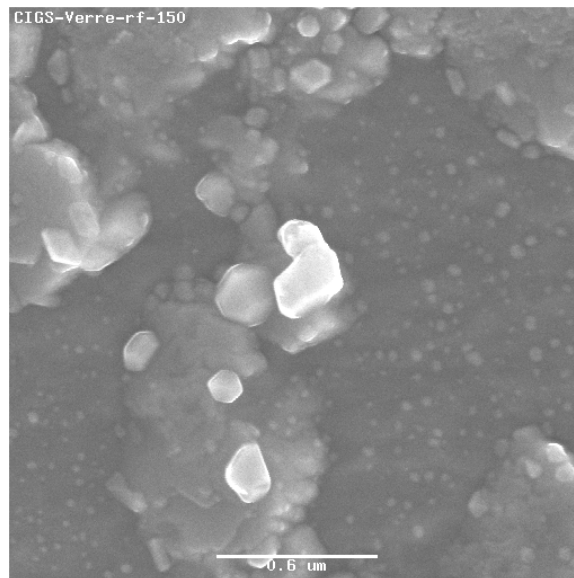


Figure 25 : Morphologie de la surface des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées par sputtering à 150°C , recuites à 300°C (1h).

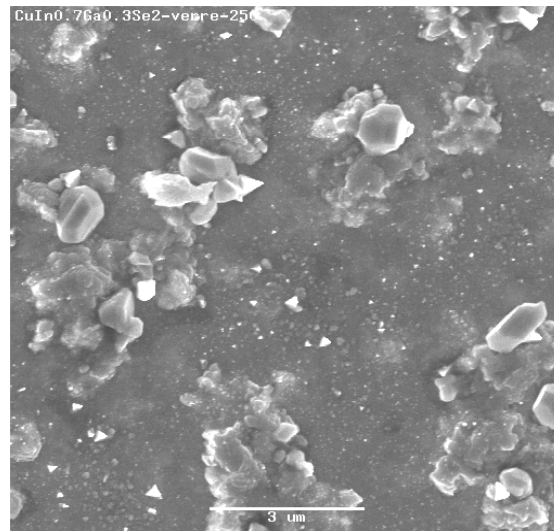


Figure 26 : Morphologie de la surface des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées par sputtering à 250°C, recuites à 300°C (1h).

B) Analyse par la microscopie à force atomique

B1) Description

Un microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) comprend un système à visée optique, et un système informatique d'acquisition et de traitement d'images. L'intérêt principal de cette technique est de pouvoir obtenir directement, sans préparation préalable de l'échantillon, une image de sa topographie de surface avec une importante résolution (quelques nanomètres dans les meilleures conditions), ainsi que la valeur de sa rugosité. De façon générale, la résolution est d'autant meilleure que la rugosité est faible. Le capteur comprend essentiellement :

- un système de détection optique constitué d'une diode laser dont le faisceau est focalisé sur une pointe de Si_3N_4 située à l'extrémité d'un cantilever. La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de deux photodiodes couplées de manière différentielle.
- une céramique piézo-électrique qui impose à la pointe un mouvement de balayage dans le plan horizontal,

Le principe de fonctionnement de cet appareil est représenté sur la figure 27. Il consiste à approcher la pointe du cantilever suffisamment près de la surface de l'échantillon pour que les forces électrostatiques de répulsion, dues au recouvrement des nuages électroniques des atomes de surface de l'échantillon et de ceux de la pointe, provoquent sa flexion. Lors du mouvement de balayage, les déviations du cantilever représentatives de la rugosité de

l'échantillon, deviennent le faisceau réfléchi. Le signal ainsi obtenu permet le tracé de la topographie de surface. L'aire de balayage peut atteindre $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ pour le capteur utilisé.

Cette technique de caractérisation permet également l'évaluation de la rugosité de surface R_a . Cette rugosité est définie comme étant la déviation moyenne arithmétique à partir de l'axe des abscisses, ramenée à la longueur de mesure L_c . La rugosité R_a s'exprime selon l'équation (6), où x et z correspondent respectivement au déplacement sur l'axe des abscisses et à la déviation selon l'axe des ordonnées de la pointe AFM :

$$R_a = \frac{1}{L_c} \int_0^{L_c} |Z| dx \quad (6)$$

La microscopie à force atomique que nous avons utilisée fait partie de la famille des microscopies à sonde locale. On a utilisé l'AFM à grande résolution de marque NT-MDT SMENA présentée sur la figure 28. Le but essentiel est d'imager la surface de notre matériau dans l'espace réel avec une résolution allant jusqu'au quelques dixièmes de nanomètres. La sonde de petite taille, qui est placée à proximité de la surface, fait un balayage au-dessus de la surface afin d'obtenir une image tridimensionnelle (AFM-3D) qui présente le reflet de l'interaction sonde-surface.

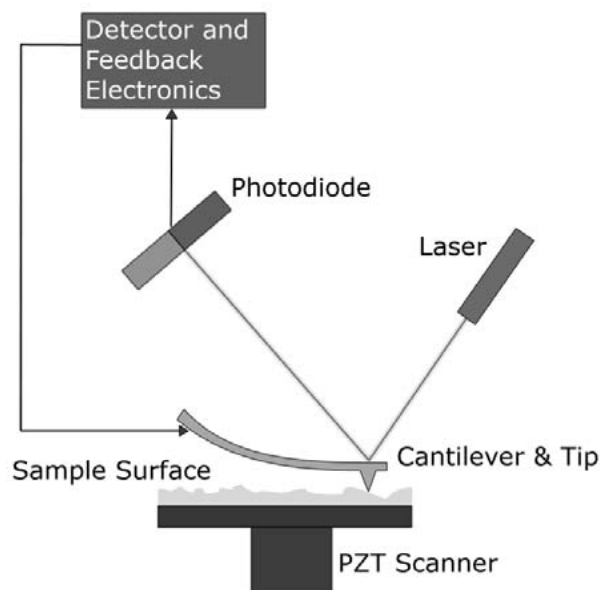


Figure 27 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

B2) Résultats obtenus

Grâce aux images AFM obtenues sur nos échantillons et présentées sur les figures 29-32, nous avons constaté une augmentation de la taille de grains et de la rugosité quand la température de substrat ou de dépôt augmente. L'augmentation de la rugosité est le signe d'une augmentation de la taille des grains. La figure 29 montre l'aspect de la surface de la couche mince $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposée par pulvérisation à la température ambiante sur un substrat de verre. L'aspect de la surface est formé de petits îlots. La hauteur des îlots sur la surface est de l'ordre de 38 nm. Ces îlots apparaissent sur la surface avec des tailles différentes avec une rugosité de 17 nm rms. Par ailleurs, pour une température de recuit de 300 °C sous un balayage de gaz d'Argon pendant une heure, la taille des grains semble augmenter et la rugosité est toujours bonne, de l'ordre de 38 nm rms (figure 30). En augmentant la température de substrat à 150 °C, un changement d'état de surface de la couche apparaît clairement. En effet, l'état de surface est particulièrement plein de grands îlots et la rugosité est grande (de l'ordre de 119 nm rms). Dans ce cas, la hauteur moyenne est dépassée 212 nm (figure 31). On peut faire les mêmes remarques pour les couches minces élaborées à la température de substrat de 300 °C (figure 32), la rugosité est grande et elle est de l'ordre de 162 nm rms et la longueur moyenne est de l'ordre de 400 nm. En effet, l'observation par l'AFM montre qu'il y a formation et croissance d'îlots sur la surface. Ces îlots apparaissent sur la surface avec des tailles différentes suivi par une augmentation importante de la rugosité.

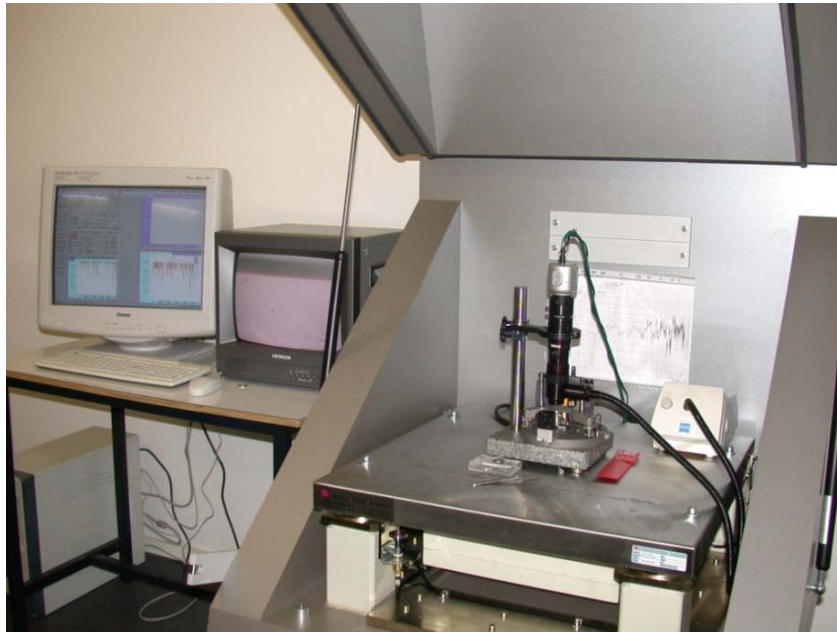


Figure 28 : Appareil AFM à sonde locale utilisé, (CNRS-PROMES-Perpignan, France).

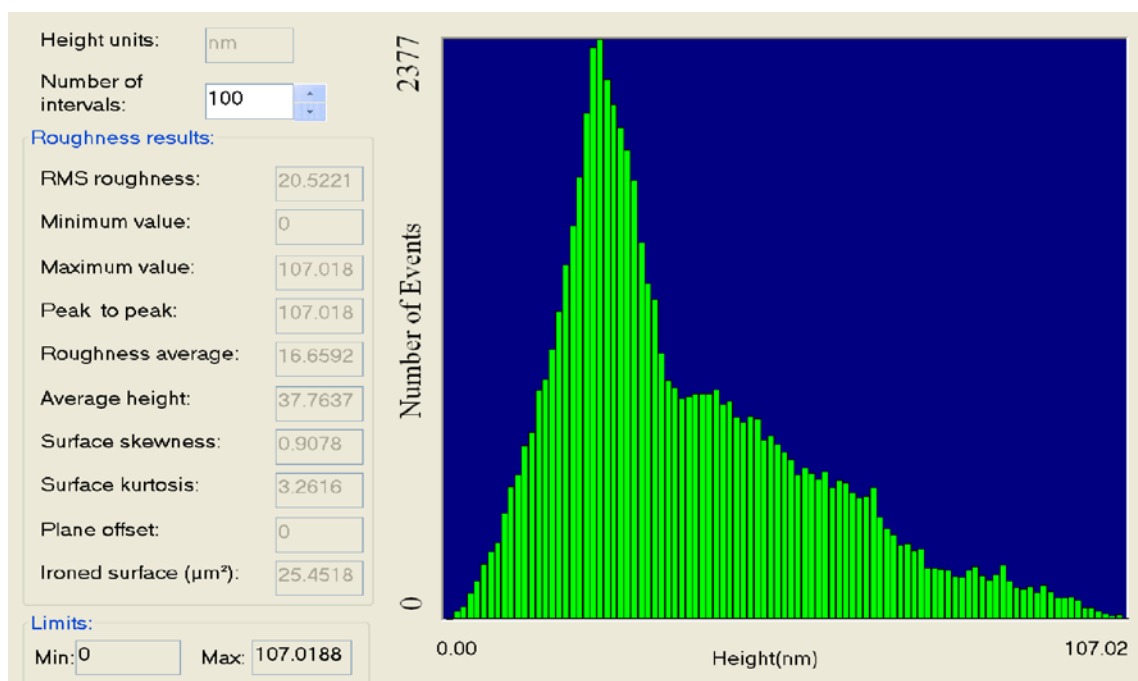
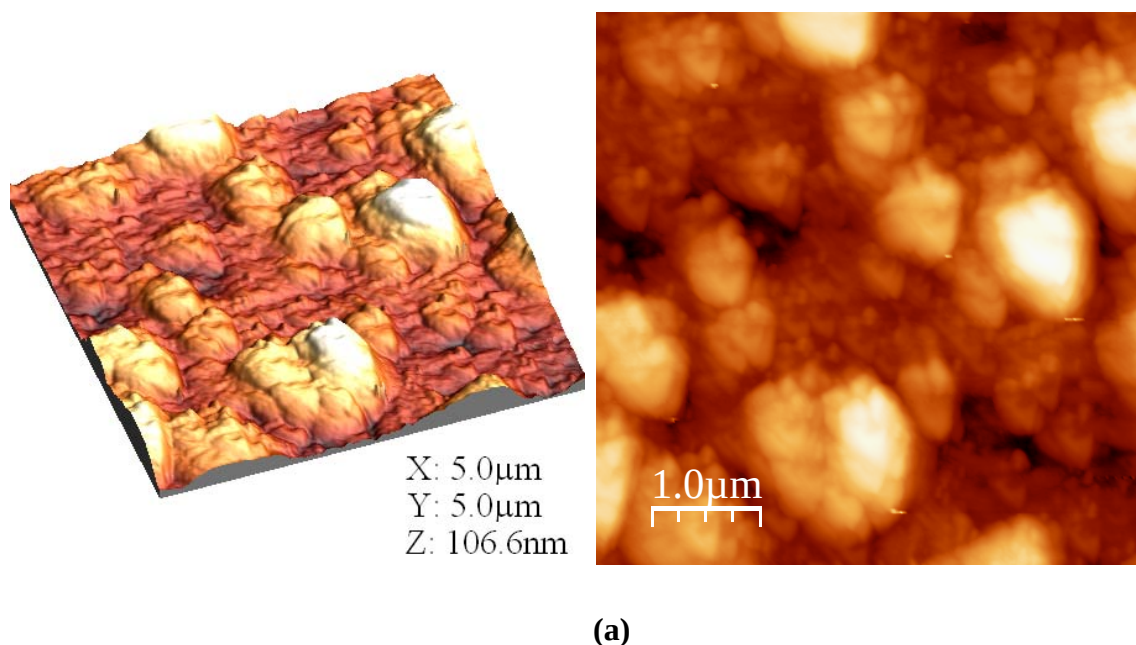
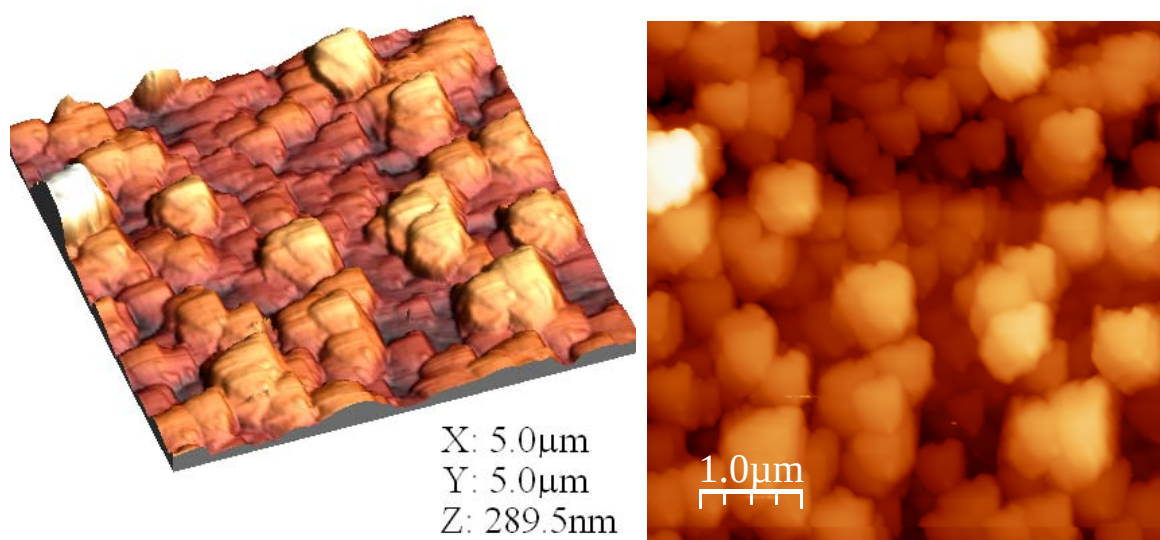
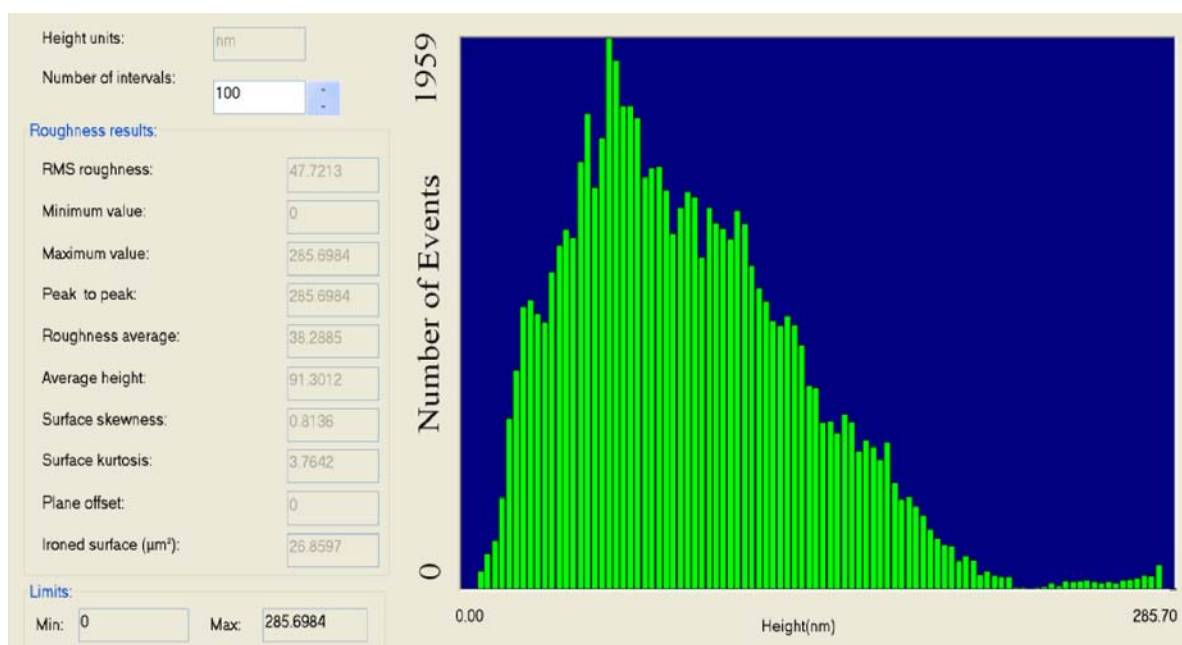


Figure 29 : (a) Images AFM des couches minces CIGS/verre déposées par sputtering, pour une température de substrat = Ambiante, non recuites. (b) Tableau de l'analyse de la rugosité de la couche.

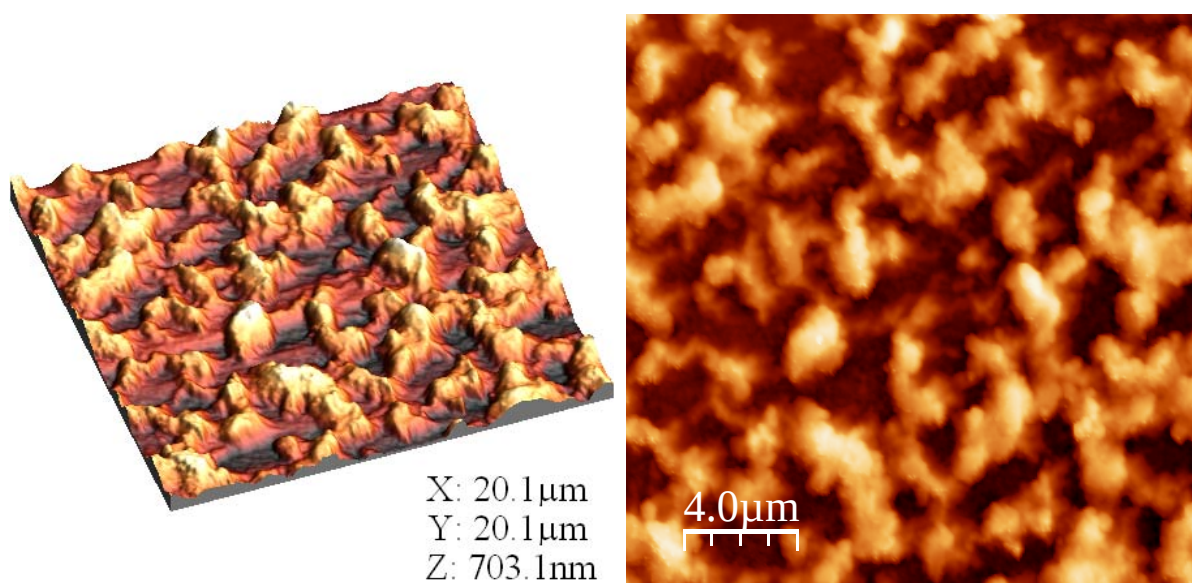


(a)

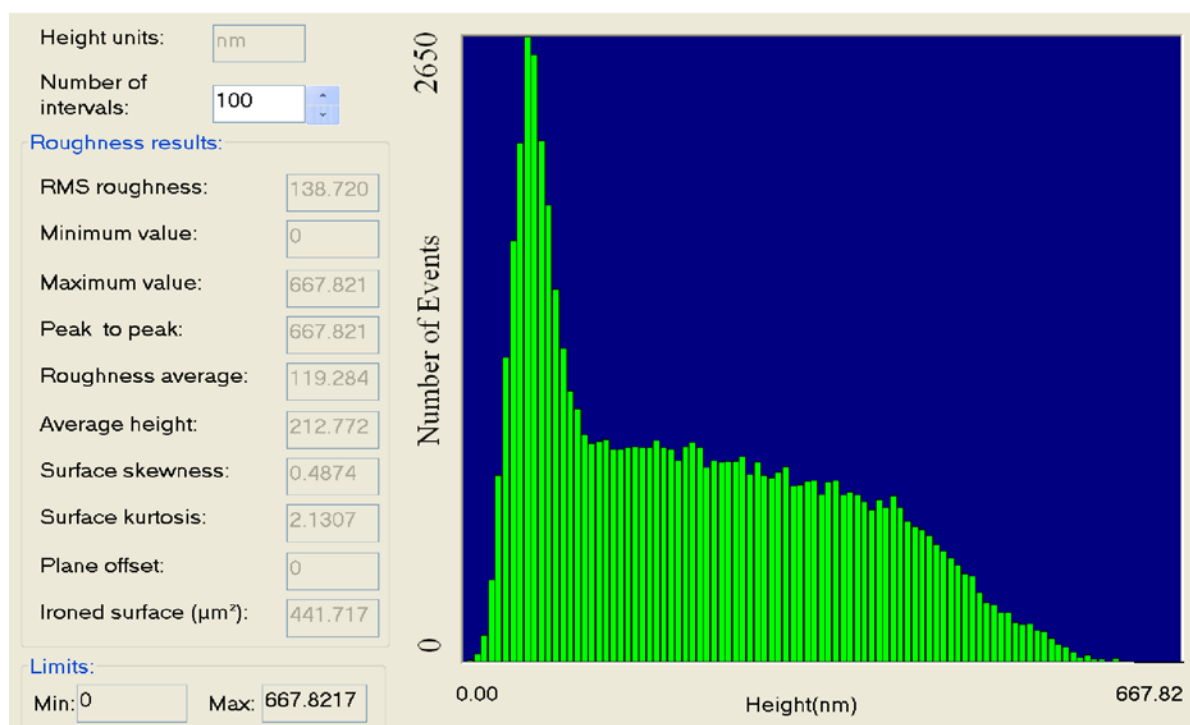


(b)

Figure 30 : (a) Images AFM des couches minces CIGS/verre déposées par sputtering, pour une température de substrat = Ambiante, recuites à 300°C (1h). (b) Tableau de l'analyse de la rugosité de la couche.



(a)



(b)

Figure 31 : (a) Images AFM des couches minces CIGS/verre déposées par sputtering, pour une température de substrat = 150°C, non recuites. (b) Tableau de l'analyse de la rugosité de la couche.

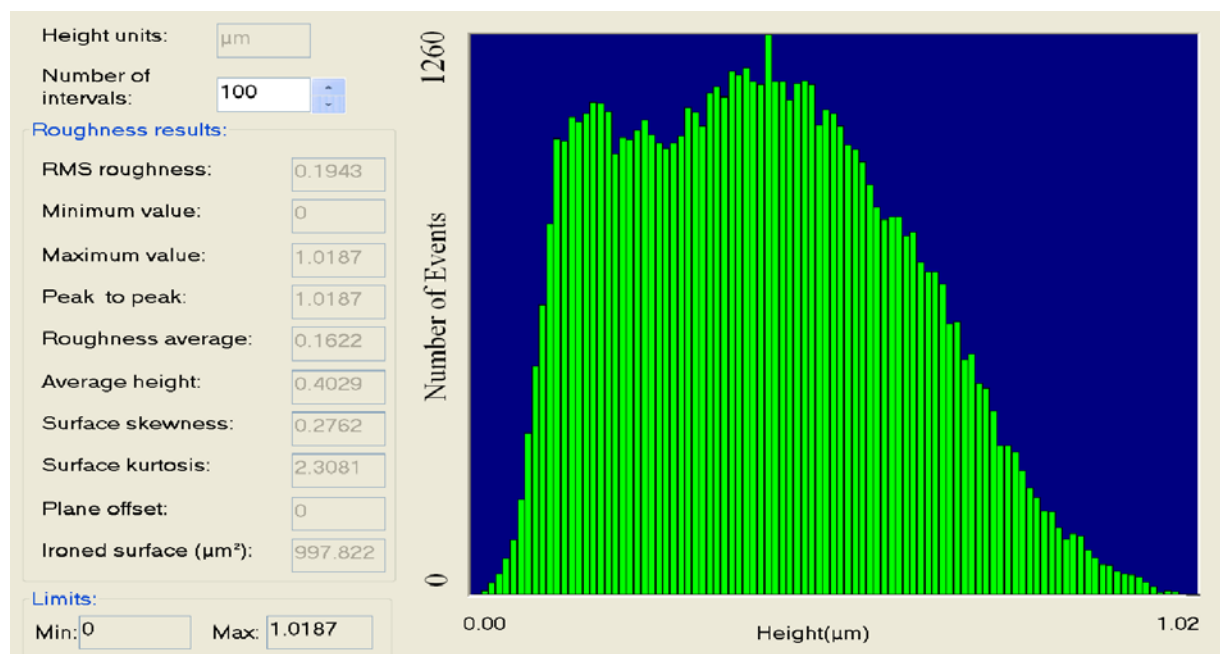
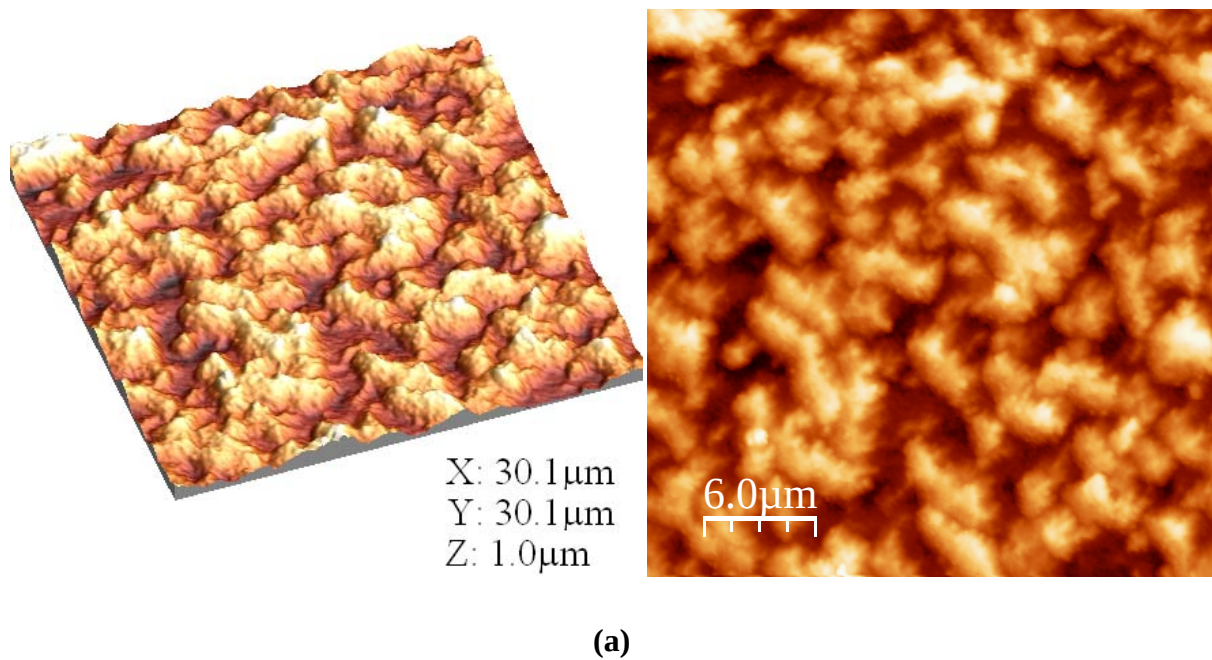


Figure 32 : (a) Images AFM des couches minces CIGS/verre déposées par sputtering, pour une température de substrat = 300°C , non recuites. (b) Tableau de l'analyse de la rugosité de la couche.

V.2. Mesure électrique

En ce qui concerne les caractérisations électriques, nous avons effectué essentiellement des mesures de résistivité ρ des couches minces obtenues par la méthode des quatre pointes. La résistivité est une caractéristique intrinsèque du matériau.

a) Introduction

La résistivité peut être déterminée par la méthode des quatre pointes, mais on peut aussi la déterminer en n'utilisant que deux. Cette dernière méthode, paraît vraiment simple car on n'utilise que deux pointes à la fois pour la circulation du courant et la mesure de la différence de potentiel, mais souvent on a du mal à interpréter les résultats obtenus. Généralement, c'est la méthode des quatre pointes qui est la plus utilisée. Van Der Pauw a montré que la résistivité d'un échantillon ayant une forme quelconque peut être mesurée par sa méthode dite des quatre pointes si et seulement si certaines conditions sont réunies. Pour étudier la résistivité d'un échantillon par la méthode de Van Der Pauw, il faut et il suffit que :

- L'épaisseur de l'échantillon soit uniforme,
- L'échantillon soit un continuum de matière,
- Les contacts électriques soient suffisamment petits et placés à la circonférence de l'échantillon.

b) Expression de la résistivité dans la configuration de Van Der Pauw

La configuration de Van Der Pauw est illustrée à la figure 33. Plusieurs résistances peuvent être ainsi mesurées en modifiant aussi bien les contacts à travers lesquels le courant électrique circule et les contacts sur lesquels est mesurée la différence de potentiel.

On définit ainsi la résistance $R_{12,34}$ comme étant le rapport de la tension mesurée entre les deux contacts 3 et 4 ($U_{34} = V_3 - V_4$) quand le courant circule entre le contact 1 et le contact 2. Si le courant circule, par exemple, entre 1 et 4, il s'établit dans l'échantillon un ensemble de lignes de champs et d'équipotentiels.

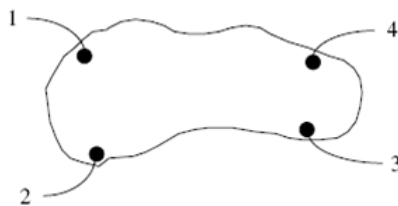


Figure 33 : Emplacement des contacts électriques dans la configuration de Van Der Pauw.

Par transformation conforme, on peut ramener l'échantillon à un demi-plan d'épaisseur d , ce qui facilite les calculs. Dans ce cas, les contacts 1, 2, 3 et 4 seront transformés en des contacts que l'on désignera par 1', 2', 3' et 4' alignés (figure 34). Une telle transformation distord les lignes de champ et les équipotentielles, mais conserve la valeur du potentiel entre différentes pointes images par transformation.

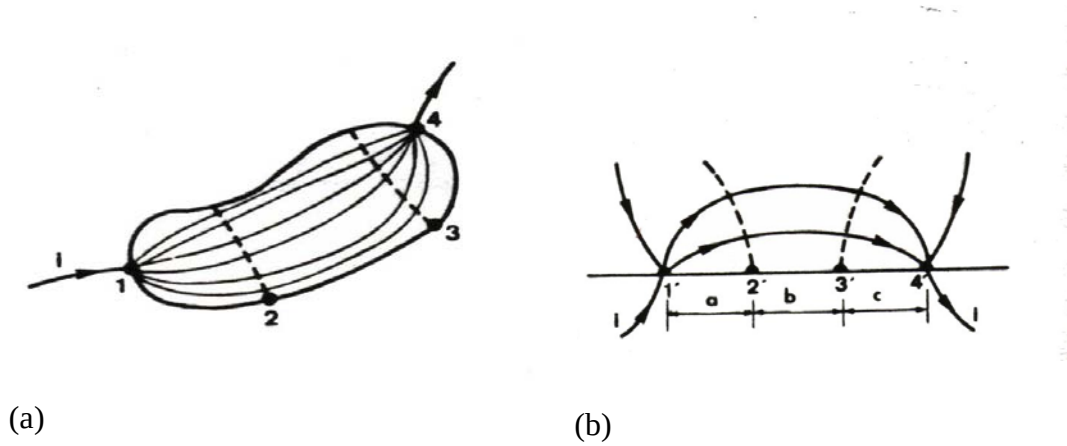


Figure 34 : (a) Echantillon de forme quelconque. (b) Echantillon par transformation conforme.

On a alors :

$$V_{32} = V_{3'2'}, V_{12} = V_{1'2'} \text{ et } V_{14} = V_{1'4'} \quad (7)$$

La résistance étant, par définition, le rapport entre la différence de potentiel entre ces bornes et le courant qui y circule. On définit ainsi les résistances par :

$$R_{14,23} = \frac{V_{23}}{I} \quad (8)$$

et

$$R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I} \quad (9)$$

Par application du théorème de superposition des états d'équilibre, la différence de potentiel V_{32} qui apparaît entre les contacts 2 et 3 lorsque le courant I est injecté en 1 et extrait en 4, est la somme de V'_{32} qui apparaît entre 2 et 3 quand le courant est injecté en 1 et du potentiel V''_{32} apparaissant quand le courant sort de 4. Ainsi, on peut écrire :

$$V_{32} = V'_{32} + V''_{32} \quad (10)$$

Dans le cas d'un semiconducteur semi-infini d'épaisseur d , négligeable devant la distance qui sépare les pointes, la source peut être considérée comme ponctuelle et les équipotentielles engendrées par le courant rentrant en 1 sont cylindriques (figure 35).

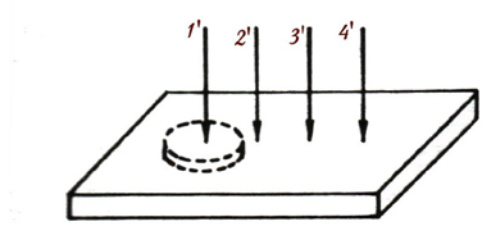


Figure 35 : Equipotentielles engendrées par le courant I . Cas d'une couche dont l'épaisseur est très inférieure à la distance qui sépare les pointes.

La chute de potentiel entre deux cylindres voisins de rayons respectifs r et $r+dr$ vaut :

$$dV = -\rho \frac{I}{2\pi d} dr \quad (11)$$

Il en résulte que la différence de potentiel due à la circulation du courant injecté en 1 vaut :

$$V_{32}' = \int_a^{a+b} dV = \int_a^{a+b} -\frac{\rho I}{\pi d r} dr = -\frac{\rho I}{\pi d} \text{Log}\left(\frac{a+b}{a}\right) \quad (12)$$

et celle résultant du courant I extrait en 4, qui n'est autre que celle correspondant à un courant $-I$ entrant en 4, vaut :

$$V_{32}'' = \int_c^{b+c} dV = -\frac{\rho I}{\pi d} \text{Log}\left(\frac{b+c}{c}\right) \quad (13)$$

d'où :

$$V_{32} = -\frac{\rho I}{\pi d} \text{Log}\left(\frac{(a+b)(b+c)}{ac}\right) \quad (14)$$

la résistance s'écrit alors :

$$R_{14,23} = \frac{V_{23}}{I} = \frac{\rho}{\pi d} \text{Log}\left(\frac{(a+b)(b+c)}{ac}\right) \quad (15)$$

De même, la différence de potentiel qui apparaît entre les pointes 4 et 3 s'écrit :

$$V_{43} = \frac{\rho l}{\pi d} \text{Log} \left(\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \right) \quad (16)$$

et la résistance correspondante s'écrit alors :

$$R_{12,43} = \frac{\rho}{\pi d} \text{Log} \left(\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \right) \quad (17)$$

Il en résulte des deux expressions (8) et (9) :

$$\exp \left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{12,43} \right) + \exp \left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{14,23} \right) = 1 \quad (18)$$

En posant

$$-\frac{\pi d}{\rho} R_{12,43} = A$$

et

$$-\frac{\pi d}{\rho} R_{14,23} = B \quad (19)$$

L'équation 18 s'écrit :

$$\exp(A) + \exp(B) = 1 \quad (20)$$

ou bien, en d'autres termes :

$$e^{\frac{A+B}{2}} \left[e^{\frac{A-B}{2}} + e^{\frac{B-A}{2}} \right] = 2e^{\frac{A+B}{2}} \text{ch} \left(\frac{A-B}{2} \right) = 1 \quad (21)$$

donc

$$\frac{A+B}{2} = -\frac{\pi d}{\rho} \left(\frac{R_{12,43} + R_{14,23}}{2} \right) = -\text{Log} 2 - \text{Log} \left[\text{ch} \left(\frac{A-B}{2} \right) \right] \quad (22)$$

La résistivité prend alors la forme générale :

$$\rho = \frac{\pi}{\text{Log} 2} d \left(\frac{R_{12,43} + R_{14,23}}{2} \right) F \quad (23)$$

où F est une fonction qui ne dépend que du rapport $R_r = R_{12,43}/R_{14,23}$, défini par la relation :

$$\frac{R_{12,43} - R_{14,23}}{R_{12,43} + R_{14,23}} = \frac{F}{\text{Log} 2} \text{arch} \left(\frac{\exp \left(\frac{\text{Log} 2}{F} \right)}{2} \right) \quad (24)$$

Le rapport F est légèrement différent de 1 si l'échantillon est assez symétrique pour que $R_{12,43} \approx R_{14,23}$ qui peut s'obtenir avec les cas illustrés à la figure 36.

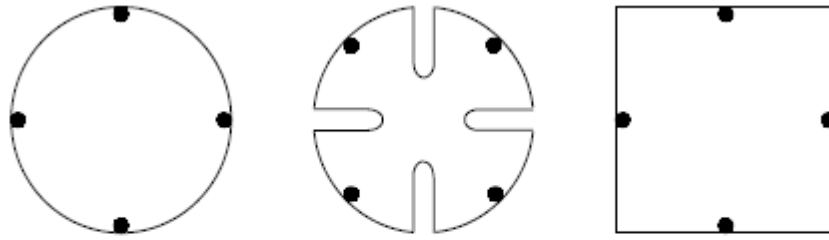


Figure 36 : Configuration symétrique de Van Der Pauw.

Dans ces conditions, la résistivité est donnée par l'équation 23, qui se simplifie et s'écrit sous forme :

$$\rho = \frac{\pi}{\text{Log} 2} d R_{12,34} = 4,532 \cdot d R_{12,34} \quad (25)$$

c) Résultats obtenus

Pour la caractérisation du transport dans les films déposés par rf-magnétron sputtering, nous avons utilisé la méthode des quatre pointes pour mesurer la résistivité électrique. Les valeurs des résistivités des films, déposés sur des substrats de verre uniquement, sont résumées dans le tableau 10. L'appareillage utilisé est représenté par la figure 37.

Y.H. Jo *et al.* [21] ont étudié les effets des paramètres de dépôt et de la température de substrat sur les propriétés des couches CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂ élaborées par PLD (Pulsed laser deposition). Ils ont mesuré une résistivité électrique des couches de l'ordre de 10⁻¹ Ω.cm. Ils ont expliqué l'obtention de ces valeurs par la formation de la phase Cu_{2-x}Se où la diffusion de

Na du substrat à la couche $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ [21]. M. Nouiri *et al.* [22] ont élaboré des couches $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ par CSVT, Ils ont remarqué la forte dépendance de la résistivité des couches en fonction de la température de croissance, pour une variation de la température de 400 à 460 °C. La résistivité change de deux ordres de grandeurs, soit de 0,29 à 25,1 $\Omega\cdot\text{cm}$. Ils ont également noté deux comportements différents de la résistivité en fonction de la température de croissance [22].

Température de substrat (°C)	Température de recuit	Résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$)
T° ambiante	Non recuit	10.7
T° ambiante	300 °C (1h)	32.5
150	Non recuit	27.7
150	300 °C (1h)	119.0
250	Non recuit	60.9
250	300 °C (1h)	182.8
300	Non recuit	53.0

Tableau 10 : Résistivité des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ élaborées par sputtering sur des substrats de verre à différentes températures de substrat et de recuits.

Concernant nos échantillons, On remarque que la résistivité des films minces obtenus est comprise entre 10 et 180 $\Omega\cdot\text{cm}$ et que ces valeurs augmentent avec l'accroissement de la température de dépôt. Ces valeurs sont très correctes et elles répondent aux critères d'un bon absorbeur en couche mince de CIGS pour les applications photovoltaïques.

Il faut noter, que les photopiles qui donnent les meilleurs rendements de conversion à base de CIGS, utilisent des absorbeurs dont la valeur de la résistivité est comprise entre 1 et 100 $\Omega\cdot\text{cm}$. La caractérisation des films CIGS élaborés, non recuits ou recuits, montre que ces derniers présentent des propriétés optimales pour la production de couches minces absorbantes de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ destinées à la fabrication des cellules solaires.

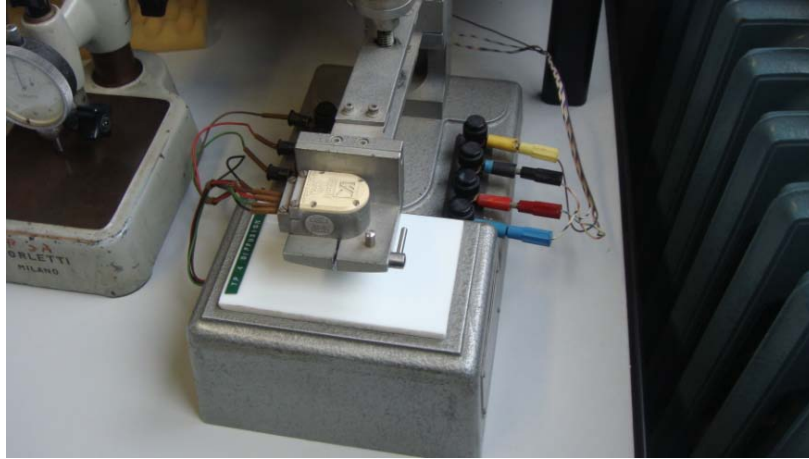


Figure 37 : Dispositif à quatre pointes utilisé pour les mesures de la résistivité des films CIGS élaborés (INSA de Toulouse-France).

V.3. Mesures optiques

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie $h\nu$ absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie h est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur.

a) Mesure de la transmission

Pour mesurer la transmission, nous avons utilisé un Spectrophotomètre de la marque VARIAN Cary 5000 UV-VIS-NIR (Figure 38) avec λ variant de 200 à 3000 nm. Les coefficients d'absorption et les énergies de gap optique ont été calculés à partir des spectres de transmission et de réflexion à la température ambiante. Le coefficient d'absorption a été calculé [23] à partir de l'équation :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d} \right) \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \left[\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (26)$$

où d est l'épaisseur de la couche. R et T sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission.



Figure 38 : Spectrophotomètre utilisé pour les mesures de transmission des couches minces de CIGS (INSA de Toulouse).

L'énergie de gap E_g et le coefficient d'absorption sont corrélés par l'équation :

$$\alpha = \left(\frac{K}{h\nu} \right) (h\nu - E_g)^\beta \quad (27)$$

où K est une constante, h la constante de Planck, $\beta = 1/2$ ou 2 pour un gap direct ou indirect, respectivement.

La figure 39 montre la courbe de transmission optique T, en fonction de la longueur d'onde λ , pour des échantillons obtenus à la température ambiante et à 150 °C avant recuit.

b) Détermination de l'énergie de gap

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, le $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ est un semi-conducteur à gap direct, donc on peut estimer son gap à partir de l'extrapolation de la courbe qui présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. La figure 40 (a-d) montre les valeurs de gaps E_g obtenues à partir de l'équation (19) pour différentes températures de substrat.

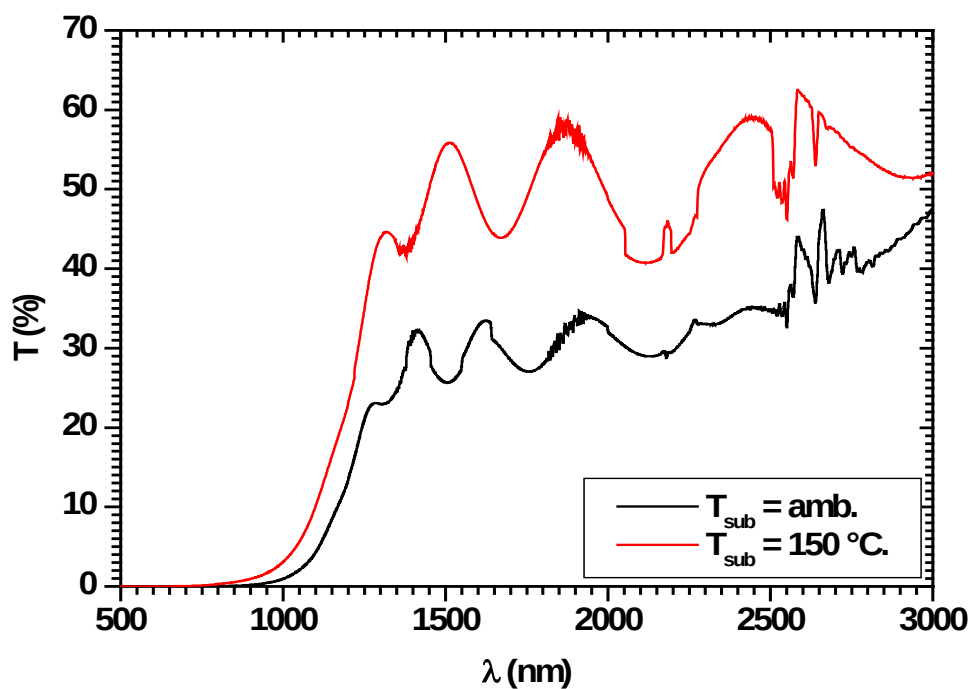
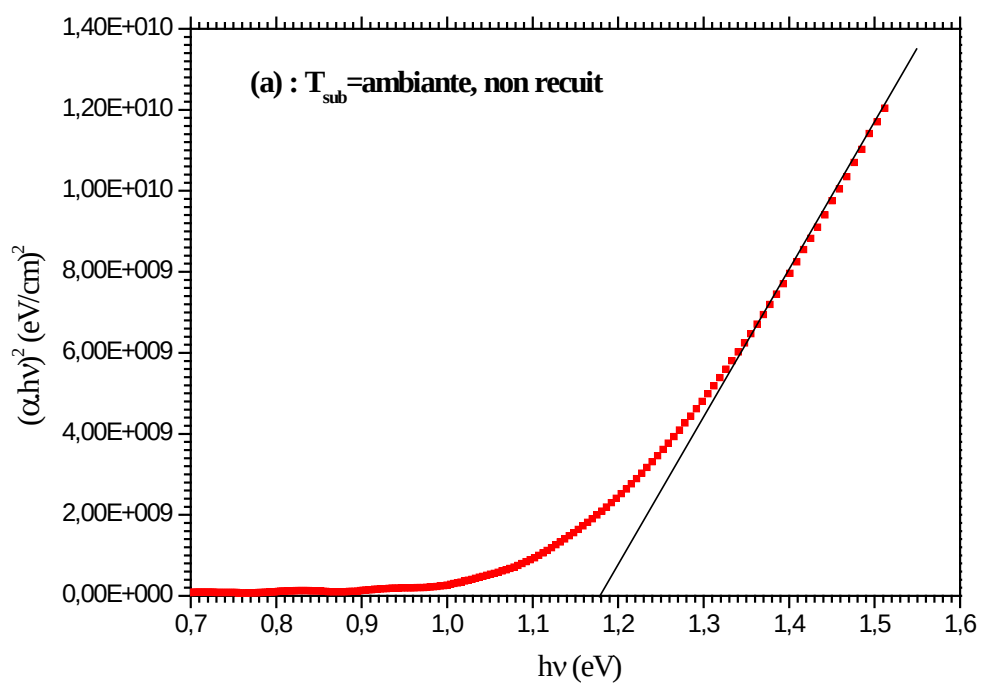
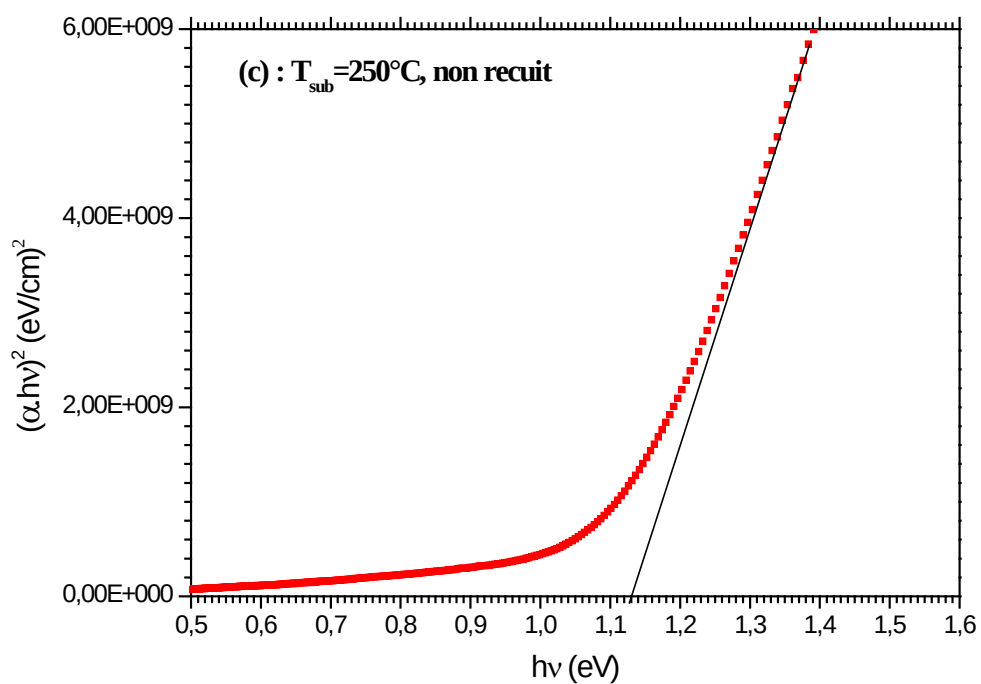
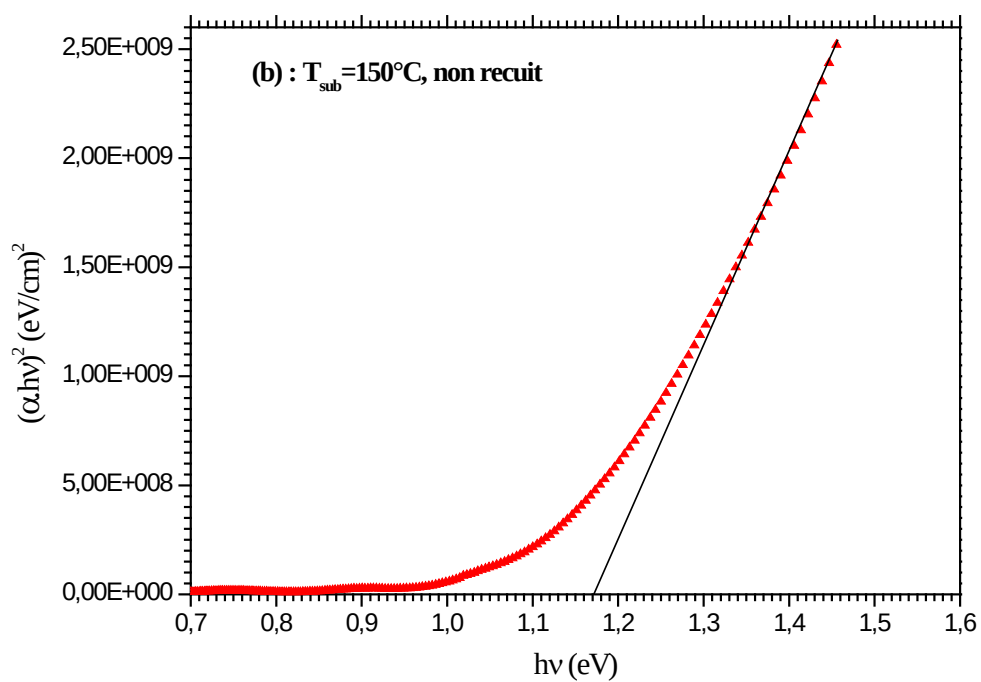


Figure 39 : Transmission optique en fonction de la longueur d'onde des couches minces de CIGS obtenues à l'ambiante et à 150 °C avant recuit.





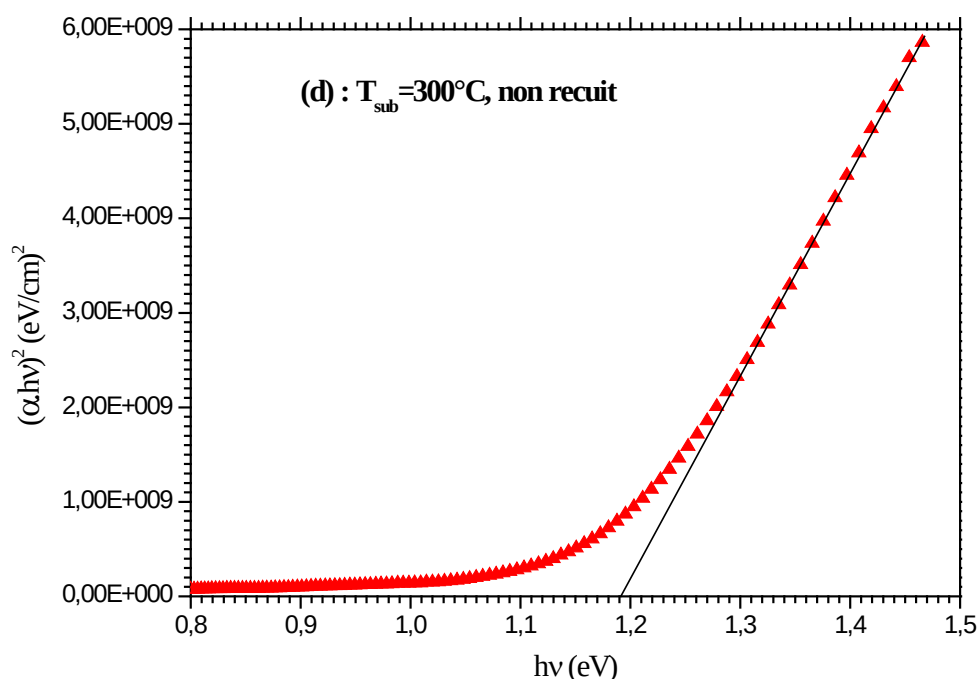


Figure 40 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation (hv) correspondant aux couches élaborées pour des températures de substrat : (a) ambiante, (b) 150 °C, (c) 250 °C et (d) 300 °C, avant recuit.

Le tableau 11 récapitule les valeurs de gaps correspondant aux échantillons élaborés à différentes température de dépôt. Les fronts d'absorption sont abrupts et sont typiques d'une bonne cristallisation. Les valeurs de gap sont comprises entre 1,13 et 1,19 eV, valeurs attendues pour les compositions utilisées et compte tenu de l'erreur systématique de la méthode de détermination [24]. Comme il est souvent rappelé dans la littérature, nous remarquons que la valeur de E_g suit la composition en gallium relativement aux rapports Ga/(Ga+In) mesurées par EDS.

D'une façon générale, les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les résultats publiés dans la bibliographie. Y.M. Strzhemechny *et al.* [25] ont calculé un gap optique pour des couches minces de CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ de l'ordre de 1.18 eV. D'autre part une valeur de l'ordre de 1.15 eV a été obtenue par A. Bouloufa *et al.* [26] pour des couches CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ déposées par CSVT. F. Kang *et al.* [27] ont élaboré des couches de CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ par sélénisation sous une forte pression de Se, ils ont trouvé que le gap optique est de l'ordre de 1.17 eV.

N° Ech.	Substrat	Temp. de substrat (°C)	Traitement thermique	[Ga]/[Ga+In]	E_g (eV)
1	Verre	Ambiante	Non recuit	0.28	1.18
2	Verre	150	Non recuit	0.27	1.17
3	Verre	250	Non recuit	0.25	1.13
4	Verre	300	Non recuit	0.29	1.19

Tableau 11 : Energies de gap des couches minces $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées par sputtering, avant recuit.

Sur la figure 41, nous avons illustré les courbes de transmission optique en fonction de la longueur d'onde d'irradiation pour les films élaborés par sputtering à la température ambiante et à 150 °C, recuits à la température de 300 °C pendant une heure sous atmosphère d'argon. A partir de ces courbes, nous avons rapporté sur la figure 42, l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et nous avons déduit les valeurs de E_g correspondantes.

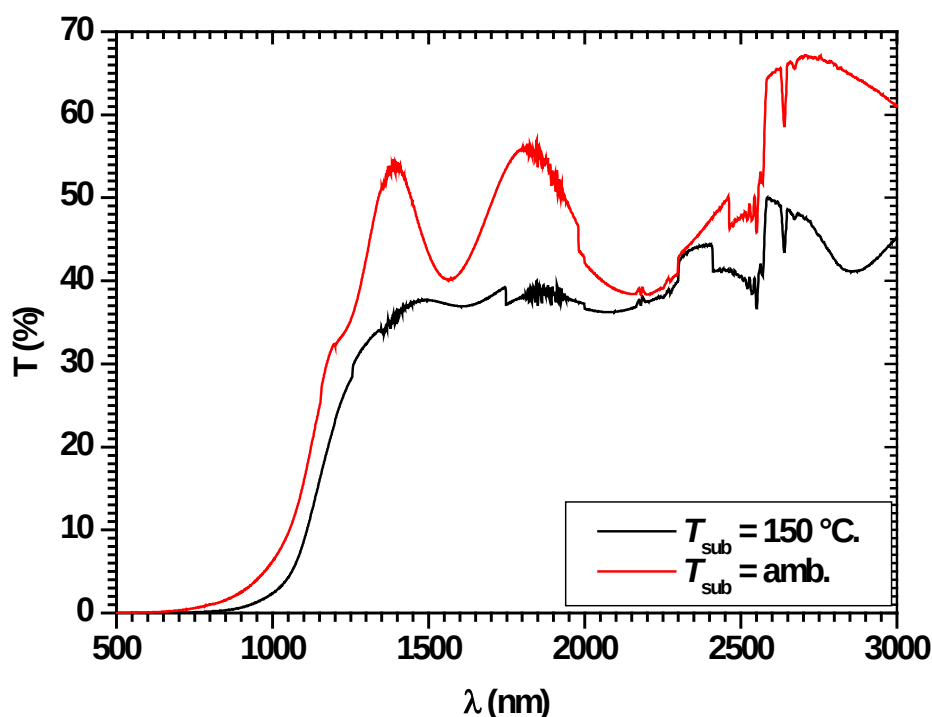
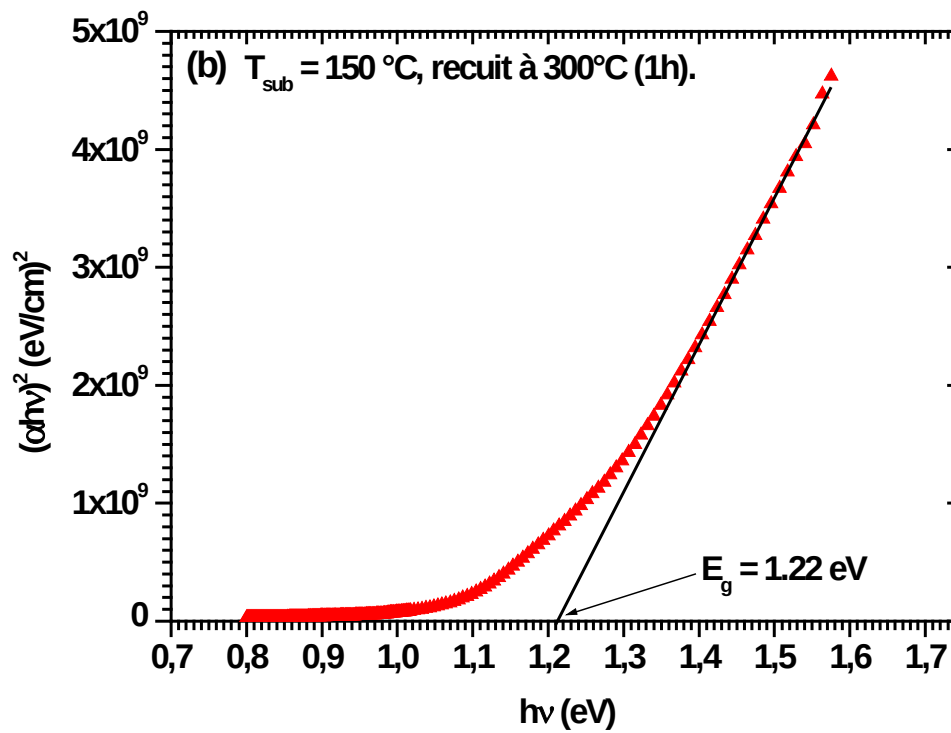
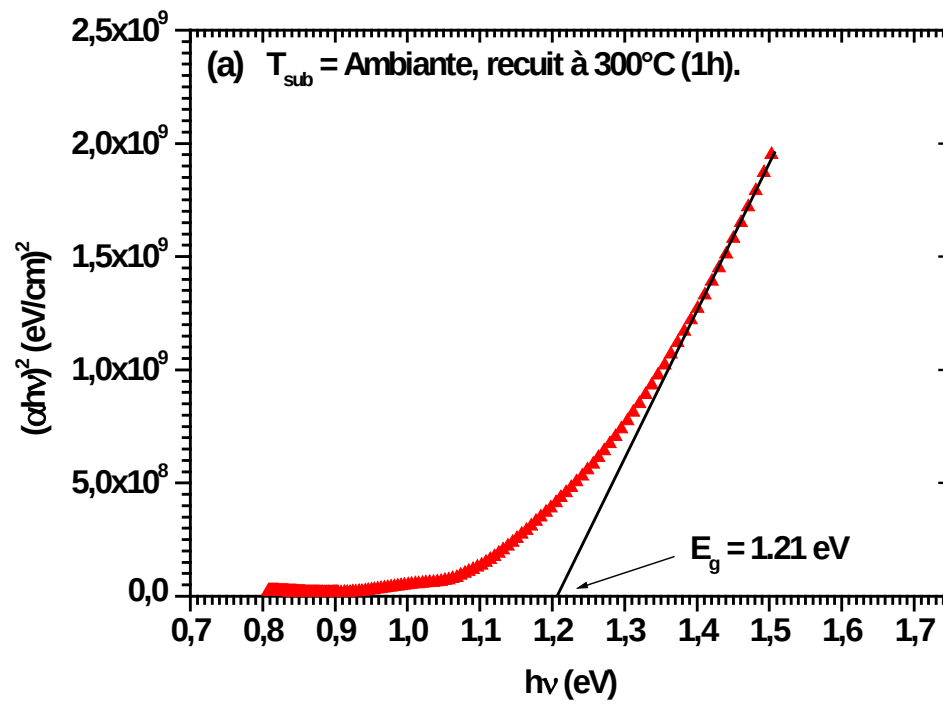


Figure 41 : Transmission optique en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons obtenus à l'ambiante et à 150 °C après recuit 300 °C pendant 1h.



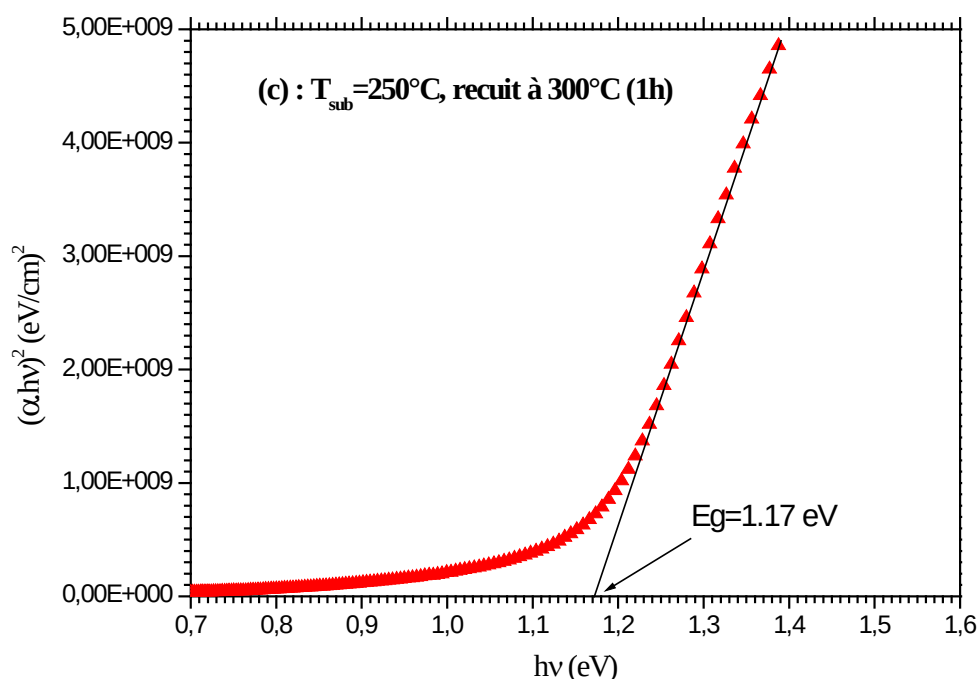


Figure 42 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation (hv) des couches déposées à différentes température de substrat : (a) ambiante, (b) 150 °C et (c) 250 °C après recuit.

Nous constatons que la valeur du gap optique des films élaborés à la température ambiante, 150 °C, 250°C et recuits à 300 °C, augmente avec le recuit. Ce qui est probablement dû à l'amélioration observée de la cristallisation, ce phénomène est confirmé par les spectres de diffraction des rayons X (voir la partie V.1.1. chapitre V).

VI. Conclusion

Beaucoup d'expériences ont été menées pour élaborer des couches minces de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ par pulvérisation cathodique radiofréquence, tant pour les aspects techniques que pour établir les meilleurs conditions de dépôt. Un domaine de températures de substrat, entre l'ambiante et 300 °C, a été choisi pour déterminer les conditions thermiques favorables pour l'obtention de dépôts quasi-stœchiométriques et de bonne qualité cristalline. Après l'élaboration des dépôts, les échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'Argon à une température fixée à 300 °C pendant 1 heure. L'effet de ces divers paramètres (température de substrat et recuit) sur les propriétés des films a été discuté lors de l'étude systématique des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

Toutes les couches présentent la même forme allotropique de cristallisation, à savoir la structure chalcopyrite, confirmant l'absence de toutes phases secondaires pour des températures de substrat (e.g. 250 °C et 300 °C). Elles présentent une orientation préférentielle suivant la direction (112). Les paramètres de maille a et c ont été déterminés, on a trouvé alors $a=5.745 \text{ \AA}$ et $c=11.581 \text{ \AA}$. Le traitement thermique permet d'améliorer la cristallisation et d'empêcher dans certain cas la présence de phases secondaires (e.g. $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$). La meilleure cristallisation a été obtenue pour une température de substrat supérieur à 200 °C ($T_{\text{sub}} \geq 200 \text{ °C}$). Les mesures à l'EDS ont révélées des compositions très proche de la stœchiométrie. La morphologie des surfaces a été largement affectée par la température de substrat. Elle montre un fond homogène et peu dense, avec une distribution non homogène des îlots. L'observation par l'AFM montre qu'il y a formation et croissance d'îlots sur la surface par l'augmentation de la température de substrat. Ces îlots apparaissent sur la surface avec des tailles différentes suivi d'une augmentation de la rugosité. Les épaisseurs mesurées des couches sont de l'ordre de quelques microns, valeurs optimales pour un absorbeur en couche mince de CIGS. La valeur de la résistivité des films minces obtenus, par la méthode de quatre pointes, est comprise entre 10 et 180 $\Omega\cdot\text{cm}$ et augmente avec l'accroissement de la température de dépôt. Ces valeurs sont très correctes et répondent aux critères d'un bon absorbeur de CIGS en couche mince pour les applications photovoltaïques. Des mesures de transmission et de réflexion nous ont permis de déterminer les propriétés optiques des couches minces obtenues. Les fronts d'absorption observés sont abrupts et sont typiques d'une bonne cristallisation. Les valeurs du gap optique ont été déterminées et sont comprises entre 1.13 et 1.22 eV.

Les caractérisations qui ont été effectuées sur les films élaborés, non recuits ou recuits, montrent que les échantillons présentent des propriétés optimales pour la production de couches minces absorbantes $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ pour la réalisation de cellules solaires.

Références du chapitre V

- [1] C. Larez, C. Bellabarba and C. Rincon ; Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1650.
- [2] P.M.P Salomé, A.F. da Cunha, Materials Science Forum 587 (2008) 323.
- [3] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films 496 (2006) 364.
- [4] T. Yamaguchi, J. Appl. Phys. 69 (1991) 7714.
- [5] J. Piekoszewski, J.J. Loferski, R. Beaulieu, J. Beall, B. Rossler and J. Shewchun, Solar Energy Materials 2 (1980) 363.
- [6] S. Jung, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, D. Kim, K. Yoon, Current Applied Physics 10 (2010) 990.
- [7] M. Powalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson, R. Kniese, Thin Solid Films 517 (2009) 2111.
- [8] T. Nakada, S. Shirakata, Solar Energy Mat. Solar Cells 95 (2011) 1463.
- [9] K. Djessas, S. Yapi, G. Masse, J. Appl. Phys. 95 (2004) 4111.
- [10] G. Masse, K. Djessas, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6985.
- [11] A. Bouloufa, K. Djessas, A. Zegadi, Thin Solid Films 515 (2007) 6285.
- [12] S. Karthikeyan, A.E. Hill, R.D. Pilkington, J.S. Cowpe, J. Hisek, D. Bagnall, Thin Solid Films 519 (2011) 3107.
- [13] J. Parkes, R. D.Tomlinson and M. J. Hamsphire; J. Appl. Cryst. **6** (1973) 414.
- [14] L. Mandel, R. D. Thomlinson and M. J. Hamsphire; J. Appl. Cryst. **10** (1973) 130.
- [15] D. Coster, Physica, 4 (1937) 418.
- [16] R. Castaing, Advances in Electronics and Electron Physics, 13 (1960) 317.
- [17] A. Billard and F. Perry. Pulvérisation cathodique magnétron. Techniques de l'ingénieur, M 1654, pp. 1-18.
- [18] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, Thin Solid Films 496 (2006) 364.
- [19] J.R. Tuttle, D.S. Albin, R. Noufi, Solar Cells 30 (1991) 21.
- [20] J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Schöldström and L. Stolt, Thin Solid Films 431 (2003) 111.
- [21] Y.H. Jo, B.C. Mohanty, Y.S.Cho, Sol. Energy, 84 (2010) 2213.

- [22] M. Nouiri, K. Djessas, J.L. Gauffier, L. El Mir, S. Alaya, Thin Solid Films, 516 (2008) 7088.
- [23] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, W. Moller and G. Kuhn, Solid State Comm., 27 (1978) 449.
- [24] S. Kohiki, K. Fukuzaki, M. Oku and T. Watanabe, Appl. Surf. Sci., 174 (2001) 40.
- [25] Y.M. Strzhemechny, P.E. Smith, S.T. Bradley, D.X. Liao and A.A. Rockett, K. Ramanathan, L.J. Brillson, J. Vac. Sci. Technol. B, 20 (2002) 2441.
- [26] A. Bouloufa, K. Djessas, D.Todorovic, Mat. Sc. Semicond. Proc. 12 (2009) 82.
- [27] F. Kang, J.P. Ao, G.Z. Sun, Q. He and Y. Sun, Semicond. Sci. Technol., 24 (2009) 75015.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche réalisé au cours de cette thèse a été guidé par deux idées principales : d'une part la modélisation et la simulation d'une structure photovoltaïque originale en couches minces à configuration superstrate de type : $\text{Zn}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ (CIGS)/ $\text{SnO}_2:\text{F}$ /Verre, et d'autre part par l'utilisation d'un procédé de dépôt simple et à faible coût pour l'élaboration d'absorbeur CIGS en couche mince : la pulvérisation cathodique radiofréquence (rf-magnétron sputtering).

Dans un premier temps, pour optimiser la cellule solaire superstrate, nous avons procédé à la simulation de cette dernière à l'aide d'un logiciel très puissant AMPS-1D. Le but est d'estimer les paramètres électriques et optiques des différents films la constituant, et d'évaluer numériquement le rendement de conversion en fonction des divers paramètres de la cellule (géométrie, résistivité, concentration des porteurs, coefficient d'absorption etc.). Cette approche amène l'expérimentateur à une optimisation des conditions d'élaboration des hétérostructures envisagées. En effet, la modélisation numérique nous a permis d'accéder aux paramètres les plus importants pour le bon fonctionnement de la cellule solaire en couches minces $\text{Zn}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ (CIGS)/ $\text{SnO}_2:\text{F}$ /Verre. De ce fait, pour optimiser son rendement de conversion, nous avons déterminé :

- L'épaisseur optimale de l'absorbeur CIGS, qui assure les meilleures performances photovoltaïques de la cellule tout en considérant l'existence de la couche de défauts (ODC) de type n dans l'absorbeur CIGS, près de l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$,
- Les valeurs de la concentration de donneurs et l'épaisseur de la couche buffer In_2Se_3 (diffusante), afin de minimiser la résistance série et d'augmenter le facteur de forme FF de l'hétérostructure,
- Le rôle du sur-dopage de la fine couche (p++) de CIGS, côté $\text{SnO}_2:\text{F}$ et son effet sur la collecte des porteurs photo-générés,
- L'effet de la barrière de potentiel du contact arrière de la cellule solaire afin d'améliorer la collecte des porteurs photo-générés.

Dans un second temps, le travail que nous avons mené est purement expérimental à savoir la réalisation et la caractérisation d'une partie de la cellule définie précédemment. Pour ce faire, au laboratoire CNRS-PROMES à Perpignan-France, nous avons déposé sur des substrats isolants de verre ainsi que sur des substrats conducteurs et transparents d'oxyde d'étain dopé Fluor sur verre ($\text{SnO}_2\text{:F/verre}$), des absorbeurs de CIGS en couches minces polycristallines par rf-magnétron sputtering. La procédure de dépôt est originale car la source de pulvérisation utilisée est une cible unique compacte constituée d'une poudre pressée de CIGS stœchiométrique, obtenue à partir d'un lingot synthétisé par la technique du refroidissement lent du bain fondu et programmé. La taille de grain de poudre de CIGS est inférieure à 1 μm . D'après les résultats de nos recherches bibliographiques, cette procédure de dépôt de CIGS par rf-magnétron sputtering est très peu connue. Par conséquent, ceci a nécessité beaucoup d'expériences pour leur élaboration, tant pour les aspects techniques que pour établir les meilleures conditions expérimentales de dépôt. Les propriétés de couches synthétisées en fonction des conditions de dépôt varient avec la nature et la température de substrat utilisée. Le domaine de température du substrat a été choisi entre l'ambiante et 300 $^{\circ}\text{C}$, et certains échantillons ont subi un recuit thermique sous atmosphère d'Argon à 300 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure pour déterminer les conditions thermiques les plus favorables pour assurer une bonne adhérence du dépôt ainsi que sa stœchiométrie.

Enfin, pour différentes conditions expérimentales d'obtention, les échantillons de CIGS ont subi une série de caractérisations : structurales, optiques et électriques. La morphologie en surface, observée au microscope électronique à balayage (MEB), montre que les dépôts sont très homogènes et lisses. Les vues en tranche de ces échantillons révèlent une croissance cristalline très compacte et quasi-colonnaire avec une très bonne adhérence des dépôts sur les substrats. Les épaisseurs mesurées sont de l'ordre de quelques microns. Les mesures à l'EDS affichent des compositions très proches de la stœchiométrie. Pour des échantillons déposés sur verre ou $\text{SnO}_2\text{:F/verre}$, les spectres de diffraction obtenus aux rayons X, montrent la présence d'une seule phase, celle du matériau source. Les pics de diffraction observés correspondent à la structure chalcopyrite du matériau et les échantillons sous certaines conditions présentent une orientation préférentielle suivant la direction (112). La meilleure cristallisation a été obtenue pour une température de substrat supérieure à 200 $^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{sub}} \geq 200$ $^{\circ}\text{C}$). Concernant les propriétés électriques, les résistivités des couches ont été mesurées par la technique des quatre pointes, dont la valeur augmente avec l'accroissement de la température de dépôt. Elle est

comprise entre 10 et 180 $\Omega\cdot\text{cm}$. Ces valeurs sont très correctes et répondent aux critères d'un bon absorbeur de CIGS en couche mince.

Des mesures de transmission et de réflexion nous ont permis de déterminer les propriétés optiques des couches minces obtenues avant et après recuits. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents varie entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} , ce qui montre que quelques microns d'épaisseur sont suffisants pour absorber la partie la plus intense du spectre solaire. Les fronts d'absorption observés sont très abrupts et sont typiques d'une bonne cristallisation des couches. Les valeurs du gap optique des échantillons non recuits ont été déterminées et sont comprises entre 1.13 et 1.19 eV. En revanche, on a remarqué que la valeur du gap optique des films augmente avec le recuit et dans certaines conditions, elle peut atteindre 2.22 eV. Ce phénomène est probablement dû à l'amélioration observée de la cristallisation.

D'après ces résultats, nous avons pu montrer la faisabilité et évaluer les potentialités de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence pour réaliser des absorbeurs de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ disposant de propriétés physiques adéquates aux applications photovoltaïques.

Cette étude suscite de nombreuses interrogations et ouvre la voie sur de riches perspectives de recherche avec des applications potentielles dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Nous suggérons de : a) continuer à apporter des améliorations au dispositif expérimental de dépôt, b) fabriquer et caractériser la cellule photovoltaïque complète, c) effectuer une étude plus approfondie sur la possibilité de développer des cellules solaires à une jonction « Bifaciale » et/ou double jonction « Tandem » en exploitant les phénomènes d'interdiffusion atomique présents dans la structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ pour atteindre de meilleurs rendements de conversion.

RESUME

Le développement récent des structures photovoltaïques est à l'origine de nombreuses études actuellement entreprises sur les cellules solaires en couches minces à base des composées chalcopyrites Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). Dans ce contexte technologique important, notre choix a porté, dans un premier temps, sur l'étude par modélisation numérique de la cellule solaire dans la configuration originale dite superstrate à base d'absorbeurs CIGS en couches minces poly-cristallines à partir d'un outil de simulation AMPS-1D. La modélisation nous a permis d'accéder aux paramètres les plus importants pour le bon fonctionnement d'une cellule solaire superstrate de type $\text{Zn/In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2/\text{SnO}_2\text{:F/Verre}$, ceci en considérant les phénomènes de la diffusion atomique des espèces chimiques qui sont présents dans la structure. Dans un deuxième temps nous avons mis au point un procédé d'élaboration de couches minces de CIGS, destiné aux grandes surfaces, en utilisant une technique non coûteuse et peu connue dans l'élaboration des absorbeurs de CIGS : la pulvérisation cathodique radiofréquence. Les dépôts de CIGS ont été effectués à différentes température de substrat et ont été soumis à de nombreux recuits thermiques sous atmosphère d'Argon pendant une heure. Les films déposés ont subi une série de caractérisation structurale, morphologique, électrique et optique. L'effet de la température de substrat et de recuit sur les propriétés des couches ont été étudiés. La morphologie observée en surface montre que les dépôts sont très homogènes et la rugosité augmente avec l'augmentation de la température de substrat. Les mesures à l'EDS ont révélées des compositions très proche de la stœchiométrie. Les pics de diffraction observés correspondent à la structure chalcopyrite du matériau source. La résistivité des couches augmente avec l'accroissement de la température de dépôt. Elle est comprise entre 10 et 180 $\Omega\cdot\text{cm}$. Des mesures de transmission nous ont permis de déterminer le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents des couches obtenues. Les valeurs du gap optique des échantillons ont été déterminées et sont comprises entre 1.13 et 1.22 eV. Ces résultats répondent favorablement aux critères de la conversion photovoltaïque pour la réalisation de cellules solaires à base de CIGS.

MOTS-CLES

Cellule solaire, Cu(In,Ga)Se_2 , couches minces, structure superstrate, pulvérisation cathodique radiofréquence.

ABSTRACT

The recent development of photovoltaic structures is at the origin of numerous studies currently being undertaken on thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) compounds. In this important technological context, our choice has carried, in a first step, by numerical modeling study of the original superstrate solar cell based on CIGS thin films polycrystalline absorbers from AMPS-1D simulator tool. The modeling allowed us to access in the most important parameters for the proper functioning of a superstrate-type solar cell $\text{Zn/In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS/SnO}_2\text{:F/SLG}$. This considering the atomic diffusion of chemical elements that occurs in the structure. In a second step we have developed a process to elaborate large spaced CIGS thin film solar cells by a technique not expensive and not widely known in the development of CIGS absorbers : rf-magnetron sputtering. The CIGS films deposition were performed at different substrate temperature and were annealed under Argon atmosphere at various annealing temperatures for one hour. The as-deposited films are submitted to a series of structural, morphological, optical and electrical characterization. The effect of the substrate temperature and annealing on the layer properties were studied. The surface morphology observed shows that the films are very homogeneous and the roughness increases with increasing substrate temperature. The EDS measurements revealed that the compositions very close to the stoichiometry. The diffraction peaks observed of the material correspond to the chalcopyrite structure. The films resistivity increases with increasing deposition temperature. It is varied between 10 and 180 $\Omega\cdot\text{cm}$. Transmission measurements were determined and the absorption coefficient as a function of incident photon energy of the layers were obtained. The optical gap values are varied between 1.13 and 1.22 eV. These results respond favorably to the photovoltaic conversion criteria for producing solar cells based on CIGS absorbers.

Keywords :

Solar cells, Cu(In,Ga)Se_2 , Thin films, Superstrate structure, rf-Magnetron Sputtering.

ملخص

تعتبر التطورات المعاصرة في مجال التراكيب الكهروضوئية مصدر الكثير من الأبحاث التي أجريت على الشرائح الرقيقة للخلايا الشمسية المكونة من مركبات الكالكوبيريت Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). في هذا الإطار التكنولوجي المتميز ، تم إختيارنا، في أول الأمر ، دراسة الخلايا الشمسية ذات التركيب الأصلي المسمى "سوبرسترات" المكون من الشرائح الرقيقة CIGS للخلايا الشمسية متعددة البلورات، بطريقة النمذجة الرقمية إنطلاقاً من أداة المعالجة الرقمية AMPS-1D. النمذجة الرقمية تسمح لنا بالتحكم في المعايير الهامة من أجل الحصول على الأداء الجيد للخلية الشمسية من نوع $\text{Zn/In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ وهذا بالأخذ بعين الاعتبار ظاهرة الانتشار الذري للعناصر الكيميائية الذي يحدث عادة في التركيب. الأمر الثاني ، قمنا بوضع اللمسات التجريبية على طريقة تحضير الشرائح الرقيقة CIGS على مساحات واسعة وذلك بإستخدام طريقة غير مكلفة و غير معروفة كثيراً في مجال تحضير الشرائح CIGS والمسماة طريقة السحق المهبطي بموجات الراديو. تحضير شرائح CIGS أجري بمختلف درجات حرارة الأساس الزجاجي كما تم معالجتها حرارياً في درجات حرارة مختلفة في وسط غاز الأرغون لمدة ساعة. بعد ذلك قمنا بتشخيص البنية البلورية للطبقات، البنية المورفولوجية ، الخصائص الكهربائية و الضوئية ، كما قمنا بدراسة تأثير كل من درجة حرارة الأساس الزجاجي و المعالجة الحرارية على خصائص الشرائح المنجزة. البنية البلورية أظهرت أن أسطح الشرائح جد متجانسة أما نسبة الخشونة تتزايد مع درجة حرارة الأساس الزجاجي. التكوين الكيميائي للعناصر مقارب جداً للنسب الأساسية للعناصر المتفاعلة. حيود الذروة للأشعة السينية المستخلصة تبين أن جميع الشرائح تمثل الطور CIGS في بنيته البلورية على شكل كالكوبيريت. مقاومة الشرائح تتزايد مع تزايد درجة حرارة الصنع ، إذ تتراوح بين 10 و 180 أوم.سم. قياس الإرسال الضوئي للشرائح يسمح لنا بقياس معامل الإمتصاص بدلالة طاقة الفوتونات المتساقطة. القيم المحسوبة للطاقة E_g محصورة بين 1.13 و 1.22eV. هذه القيم مقبولة جداً و طموحة و تدعم معايير التحول الكهروضوئي من أجل إنجاز خلايا شمسية مكونة من مركبات CIGS.

الكلمات المفتاحية:

الخلايا الشمسية، Cu(In,Ga)Se_2 ، الشرائح الرقيقة، تركيب سوبرسترات، السحق المهبطي بموجات الراديو.