



Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département d'Electronique



Thèse

Préparée au sein du Laboratoire Electrochimie et Matériaux

Présentée pour l'obtention du diplôme de :

Doctorat en Sciences
Option : Microélectronique

Sous le Thème :

**Etude et synthèse de composés chalcopyrites en
couches minces**

Présentée par :

OULMI Noura

Devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------|-------|-------------------------|---------------|
| M. MAHAMDI Ramdane | Prof. | Université M. B Batna-2 | Président |
| M. BOULOUBA Abdesselam | Prof. | Université F. A Sétif-1 | Rapporteur |
| M. BENHAYA Abdelhamid | Prof. | Université M. B Batna-2 | Co-Rapporteur |
| M. DJEFFAL Fayçal | Prof. | Université M.B. Batna 2 | Examineur |
| M. BERRAH Smaïl | Prof. | Université A. M Béjaïa | Examineur |
| M. MESSOUS Ammar | Prof. | Université F. A Sétif-1 | Examineur |
| M. GAUFFIER Jean-Luc | MCF | INSA de Toulouse | Invité |

Le: 1 Avril 2021

A la mémoire de mon père M. OULMI Mohammed

A la mémoire de mon frère M. OULMI el fakhouri

A mon ange gardien, ma mère SASSIA source de douaas

A mon mari

A mes enfants NADJIB, SAMI et HOUSSEM

A toute ma famille

Remerciements

Louanges à ALLAH, clément et miséricordieux de m'avoir donné l'énergie et la patience nécessaires à l'aboutissement de ce travail.

Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements à monsieur Bouloufa Abdesslam, professeur à l'université Ferhat Abbas, Sétif-1, en sa qualité de directeur de thèse pour avoir accepté de m'accueillir au sein du laboratoire de d'électrochimie et matériaux (LEM) autant que membre, de diriger ce travail et pour tous les efforts qu'il a consacrés pour m'aider tout au long de ces années de thèse. Je lui suis très reconnaissante surtout pour m'avoir fait bénéficier de sa grande compétence en recherche. Ses qualités humaines, son enthousiasme de travail, son esprit critique et la confiance qu'il m'a témoignée ont apporté beaucoup à l'aboutissement de ce travail. Enfin, un grand merci de m'avoir considéré comme une doctorante et non comme une collègue me poussant ainsi à toujours aller de l'avant.

Mes vifs remerciements à monsieur BENHAYA Abdelhamid, professeur à l'université Mostefa Ben Boulaïd, Batna-2, d'avoir répondu présent sans la moindre hésitation à toutes les sollicitations dans le cadre des travaux de recherche de ma thèse en sa qualité de mon co-directeur de thèse, et faciliter mon inscription de doctorat au sein de l'université hôte.

Je suis très honorée que Monsieur MAHAMDI Ramdane, Professeur à l'Université Mostefa Ben Boulaïd, Batna-2, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement. Je remercie également Monsieur DJEFFAL Fayçal, Professeur à l'Université Mostefa Ben Boulaïd, Batna-2, Monsieur BERRAH Smail, Professeur à l'Université Abderrahmane Mira, Béjaïa ainsi que Monsieur MESSOUS Ammar Professeur à l'université Ferhat Abbas, Sétif-1, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur DJESSAS Kamal, professeur et directeur de recherche au laboratoire Procédés Matériaux et Energies Solaires (PROMES/CNRS)-Université Via Domitia de Perpignan, France, d'avoir fourni les moyens du laboratoire et son savoir faire pour l'élaboration des couches minces présentées dans cette thèse.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Monsieur Jean-Luc GAUFFIER, ex-directeur des études et Maître de conférences à l'INSA de Toulouse pour avoir mis à notre disposition les moyens du laboratoire, son savoir faire et tout son temps, tout particulièrement pour la réalisation du tube en quartz servant à la croissance du lingot et les moyens de caractérisation. Il répondait toujours présent à chaque fois que nous l'avons sollicité pour le bon déroulement de nos travaux.

Ma profonde gratitude à mon collègue Monsieur CHARA Kheireddine pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa contribution au bon déroulement de cette thèse en s'occupant en personne de mes inscriptions annuelles en doctorat à l'université Mostefa Ben Boulaïd, Batna-2, m'évitant ainsi tout déplacement.

Des remerciements spéciaux à mes collègues, amis et complices messieurs KHITAS Monçof, KHITAS Mahdi, BEY Habib, BOUBAZOULA Mabrouk, MADHKOUR Hicham et CHENITI Mohammed, pour avoir toujours répondu présents, pour leur précieuse aide et surtout pour leurs encouragements. Il ne faut surtout pas que j'oublie HELLAL Laila, la fille que je n'ai pas eue.

Mes vifs remerciements vont à mes collègues du département d'électronique qui se sont toujours inquiétés pour moi et pour le déroulement de ma thèse, je cite : Monsieur ZIET Lahcène, Monsieur RADJAH Fayçal, Monsieur SRAIRI, Monsieur AMARDJIA Noureddine, Monsieur HASSEM Abdelouahab, Monsieur MOKHNECHE Salah mais surtout Monsieur ZBIRI Chemseddine pour ses encouragements et sa précieuse aide. Je remercie spécialement le Professeur Saâd BOUGUEZEL pour son aide précieuse.

A ma deuxième famille, mes ami(es) et compagnons de route : FAHIMA, FADHILA, MERIEM, SAFIA, HOUDA, RANIA, MANEL, ASSIA, AKRAM de l'unité de recherche, A. MOUHOUB mais surtout à notre ingénieur de labo et l'incarnation de la bonté et de la gentillesse monsieur MAYOUCHE Rabie, qui sans lui aucune élaboration ni caractérisation n'aurait abouti. A vous tous, MERCI pour le soutien moral, pour l'ambiance de travail, pour la complicité mais surtout pour faire partie de ma vie.

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin dans mon cursus et ont fait partie de ma vie : MERCI.

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Meilleurs rendements pour la cellule solaire et le module [1]..... | 7 |
| Figure 1.2 : Structures cristallines du ZnSe et du Cu(In,Ga)Se ₂ | 9 |
| Figure 1.3 : Variation des paramètres de maille 2a et c du CIGS en couche mince en fonction de la composition x..... | 10 |
| Figure 1.4 : Diagramme compositionnel du ternaire Cu-In-Se [22]..... | 11 |
| Figure 1.5 : Diagramme compositionnel du ternaire Cu-In+Ga-Se..... | 12 |
| Figure 1.6 : Diagramme de phase pseudo-binaire Cu ₂ Se-In ₂ Se ₃ [29]..... | 13 |
| Figure 1.7 : Spectre d'absorption des principaux matériaux photovoltaïques..... | 15 |
| Figure 1.8 : Diagramme représentant l'évolution de l'énergie de gap et du paramètre de maille (a) de certaines chalcopyrites d'après [37]..... | 16 |
| Figure 1.9 : Défauts ponctuels dans un réseau cristallin d'un composé ternaire ABC ₂ | 18 |
| Figure 1.10 : Niveaux d'énergie de transition des défauts dans le CuInSe ₂ | 20 |
| Figure 1.11 : Structure de base d'une cellule photovoltaïque en couches minces..... | 23 |
| Figure 1.12 : Structure substrate standard d'une cellule solaire à base de CIGS..... | 25 |
| Figure 1.13 : Structure de bandes d'une cellule solaire à base de CIGS [80]..... | 29 |
| Figure 1.14 : Exemple d'un EQE d'une cellule CIGS avec répartition des pertes optiques et électriques. La ligne verticale pointillée correspond au gap du CIGS [80]..... | 30 |
| Figure 1.15 : Structure de la cellule superstrate à base de CIGS [86]..... | 31 |
| Figure 2.1 : Classification des techniques de dépôt de couches minces..... | 41 |
| Figure 2.2 : Schéma simplifié d'un évaporateur thermique..... | 43 |
| Figure 2.3 : Schéma du réacteur pour la co-évaporation de couches minces de GIGS..... | 44 |
| Figure 2.4 : Profil d'évaporation de couches minces de CIGS en une étape [7]..... | 45 |
| Températures de substrat typiques : 500 – 550 °C | |
| Figure 2.5 : Profil d'évaporation de couches minces de CIGS par le processus Boeing [7]... | 45 |
| Températures de substrat typiques : 500 °C – 550 ° | |
| Figure 2.6 : Profil de dépôt de couches minces de CIGS par co-évaporation 3 étapes [7]..... | 46 |
| Températures de substrat typiques: étape 1, 350-450 °C et 500 – 550 °C | |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 2.7 : Schéma de la chambre d'évaporation sous vide (Alliance Concept EVA450), utilisée pour le dépôt du CIGS [13]..... | 47 |
| Figure 2.8 : Schéma de principe du réacteur de l'évaporation flash..... | 48 |
| Figure 2.9 : Schéma du réacteur de la pulvérisation cathodique..... | 49 |
| Figure 2.10 : Schéma de principe de la pulvérisation par spray..... | 50 |
| Figure 2.11 : Schéma de principe de la technique de dépôt par Ablation laser..... | 51 |
| Figure 2.12 : Schéma de principe de la technique de dépôt Epitaxie par jets moléculaires..... | 52 |
| Figure 2.13 : Schéma de principe de la technique CVD..... | 54 |
| Figure 2.14 : Schéma de principe de la technique de dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques..... | 55 |
| Figure 2.15 : Schéma de principe de l'électrodépôt..... | 56 |
| Figure 2.16 : Schéma de principe du dépôt par sérigraphie..... | 57 |
| Figure 2.17 : Schéma de principe du dépôt par sol-gel..... | 58 |
| Figure 2.18 : Schéma de principe du réacteur CSVT..... | 59 |
| Figure 2.19 : Schema simplifié du diffractometre de rayons X..... | 60 |
| Figure 2.20 : Représentation schématique du principe de la diffraction par rayons X..... | 61 |
| Figure 2.21 : Exemple de l'association de chaque pic à un plan (hkl)..... | 61 |
| Figure 2.22 : Cartographie par EDS..... | 63 |
| Figure 2.23 : Schema de principe du MEB..... | 65 |
| Figure 2.24 : principe de l'effet Hall..... | 67 |
| Figure 2.25 : Schéma de principe de la méthode de Van der Pauw..... | 68 |
| Figure 3.1 : Schéma du premier dispositif expérimental de dépôt de couches minces par la CSVT [18]..... | 75 |
| Figure 3.2 : Schéma de principe du réacteur vertical de la CVD à courte distance [21]..... | 76 |
| Figure 3.3 : Schéma de principe du réacteur CSVT horizontal [2]..... | 78 |
| Figure 3.4 : La zone de réaction du réacteur CSVT [2]..... | 79 |
| Figure 3.5 : Schéma de principe du réacteur CSVT ouvert [22]..... | 80 |
| Figure 3.6 : Schéma synoptique d'une pompe à palettes..... | 81 |

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| Figure 3.7 : Schéma synoptique d'une pompe à diffusion d'huile..... | 82 |
| Figure 3.8 : Schéma de la zone de réaction dans le réacteur CSVT..... | 83 |
| Figure 3.9 : Photo du tube en quartz contenant les différents constituants du CIGS et scellé au chalumeau..... | 95 |
| Figure 3.10 : Four pour la synthèse du matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ | 96 |
| Figure 3.11 : Profil de température en fonction du temps utilisé pour la synthèse du matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ | 96 |
| Figure 3.12 : Pastille de CIGS obtenue après compactage..... | 98 |
| Figure 4.1 : Polisseuse Mecatech Z34..... | 105 |
| Figure 4.2 : Réacteur PVD : (a) Vue extérieure et (b) Vue intérieure..... | 105 |
| Figure 4.3 : Image des échantillons fixés sur le porte-échantillon de la PVD..... | 106 |
| Figure 4.4 : Appareillage Effet Hall : (a) banc de mesure, (b) porte échantillon et (c) écran d'affichage des résultats..... | 107 |
| Figure 4.5 : Morphologie en surface des échantillons : (a) CIGS1 et (b) CIGS2..... | 109 |
| Figure 4.6 : Spectre DRX des couches minces : (a) CIGS1 et (b) CIGS2..... | 110 |
| Figure 4.7 : Echantillons CIGS1 et CIGS2 avec les contacts en Cu..... | 111 |
| Figure 4.8 : Variation de la concentration (p) en fonction de la température..... | 111 |
| Figure 4.9 : Variation de la conductivité en fonction de la température..... | 113 |
| Figure 4.10 : Courbes d'Arrhenius..... | 113 |
| Figure 4.11 : Comportement de la mobilité en fonction de la température..... | 114 |
| Figure 4.12 : Caractéristique I(V) du contact Schottky : FTO/CIGS/Al..... | 115 |
| Figure 4.13 : (a) : courbe semi-log de l'expression I(V) du contact Schottky : FTO/CIGS/Al (b) : courbe $\frac{d(V)}{d(\ln(I))}$ en fonction de I du contact Schottky : FTO/CIGS/Al.... | 116 |
| Figure 4.14 : Structure de la cellule solaire utilisée dans la simulation numérique..... | 117 |
| Figure 4.15 : Fenêtre principale du logiciel SCAPS-1D..... | 119 |
| Figure 4.16 : Fenêtre de sélection de la couche pour l'introduction des paramètres..... | 119 |
| Figure 4.17 : Introduction des différents paramètres de la couche..... | 120 |
| Figure 4.18 : Fenêtre d'introduction des paramètres des défauts dans l'absorbeur CIGS.... | 120 |

Liste des figures

Figure 4.19 : Effet des défauts superficiels sur les performances de la cellule solaire à base de CIGS. (a) : la caractéristique $I(V)$, (b) : la caractéristique : $C(V)$, (c) : la caractéristique : $1/C^2$, (d) : la réponse spectrale EQE (λ).....123

Figure 4.20 : Effet des défauts profonds sur les performances de la cellule solaire à base de CIGS. (a) : la caractéristique $I(V)$, (b) : la caractéristique : $C(V)$, (c) : la caractéristique : $1/C^2$, (d) : la réponse spectrale EQE (λ).....125

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1.1 : Energie de formation et type de défauts dans le CuInSe_2 | 18 |
| Tableau 1.2 : Classification périodique des éléments constituant la famille I-III-VI ₂ | 21 |
| Tableau 1.3 : Propriétés physique et chimique des éléments Cu, In, Ga et Se..... | 22 |
| Tableau 3.1 : Valeurs des enthalpies standards de formation et des entropies standards à 298 K..... | 84 |
| Tableau 3.2 : Constantes d'équilibre des réactions à diverses températures..... | 87 |
| Tableau 3.3 : Les différentes espèces proposées pour modéliser le système chimique Cu-In-Ga-Se-I [25]..... | 91 |
| Tableau 3.4 : Température opérationnelle de la source et plage de pression d'iode optimales pour le dépôt de CIGS [25]..... | 92 |
| Tableau 3.5 : Données sur les constituants utilisés pour la synthèse du $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ | 94 |
| Tableau 4.1 : Paramètres électriques du matériau massif..... | 108 |
| Tableau 4.2 : Composition chimique des couches minces CIGS1 et CIGS2..... | 109 |
| Tableau 4.3 : Les paramètres des différentes couches constituant la cellule PV sous investigation..... | 121 |
| Tableau 4.4 : Les principaux paramètres du défaut superficiel (accepteur simple)..... | 121 |
| Tableau 4.5 : Paramètres de la cellule PV pour un défaut superficiel (accepteur simple)..... | 122 |
| Tableau 4.6 : Valeurs de N_A et de V_d pour un défaut superficiel..... | 123 |
| Tableau 4.7 : Les principaux paramètres du défaut profond (accepteur double)..... | 124 |
| Tableau 4.8 : Paramètres de la cellule PV pour un défaut profond (accepteur double)..... | 124 |
| Tableau 4.9 : Valeurs de N_A et de V_d pour un défaut profond..... | 126 |

Liste des abréviations

CIGS : CuInGaSe₂ (séléniure de cuivre, d'indium et de gallium).

CIS : CuInSe₂ (séléniure de cuivre et d'indium).

CGS : CuGaSe₂ séléniure de cuivre et de gallium).

CdS : Sulfure de cadmium.

CTS : Cu₂SnS₃ (sulfure de cuivre et d'étain).

CZTS : Cu₂ZnSnS₄ (sulfure de cuivre, de zinc et d'étain)

GaAs: Arséniure de gallium.

FTO: SnO₂:F (Oxyde d'étain dopé fluor).

ITO: Oxyde d'indium et d'étain.

ZnO : Oxyde de zinc.

AZO : ZnO :Al (oxyde de zinc dope aluminium).

Si : Silicium.

SLG : soda lime glass (verre sodo-calcique).

CGI : rapport des concentrations atomiques ($[Cu]/([Ga] + [In])$).

GGI : rapport des concentrations atomiques ($[Ga]/([Ga] + [In])$).

Mo : Molybdène.

ODC : Ordered Defect Compound.

OVC : Ordered Vacancy Compound.

Eg : largeur de laa bande interdite (gap).

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valance.

MOCVD : Metal Organic Chemical Vapour Deposition.

NREL : National Renewable Energy Laboratory.

PV : Photovoltaïque.

PVD : Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur).

CVD : Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur).

CSVT : Close Space Vapor Transport (transport chimique en phase vapeur à courte distance).

DRX : Diffraction à rayons X.

SDE : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, (EDS).

MEB: Microscope Electronique à balayage.

ZCE : Zone de charge d'espace.

q : charge de l'électron.

K_b : constante de Boltzmann.

h : constante de Planck.

Liste des abréviations

E_g : largeur de la bande interdite (gap).

ν : fréquence.

N_D : Concentration des donneurs.

N_A : Concentration des accepteurs.

E_a : Energie d'activation.

R_S : Résistance série.

R_{sh} : Résistance shunt.

α : Coefficient d'absorption de la lumière.

p : Concentration des porteurs majoritaires.

σ : Conductivité électrique.

μ : Mobilité électrique.

T : Température.

T_d : Température de substrat.

T_s : Température de la source.

A : Absorbance.

I₀ : courant de saturation inverse.

I_{cc} : courant de court circuit.

V_{CO} : potentiel de circuit ouvert.

η : rendement de conversion photovoltaïque.

EQE : External quantum efficiency, (Rendement quantique externe) .

FF : facteur de forme.

n : Coefficient d'idéalité de la diode

M : masse atomique molaire.

m : masse en (g).

t : temps.

λ : Longueur d'onde.

Table des matières

Tables des matières

| | |
|------------------------------------|---|
| <i>Introduction générale</i> | 1 |
|------------------------------------|---|

Chapitre 1

Propriétés fondamentales du composé CIGS

| | | |
|---------|--|----|
| 1.1 | Introduction | 6 |
| 1.2 | Intérêt des chalcopyrites CIGS..... | 7 |
| 1.3 | Propriétés fondamentales du CIGS | 8 |
| 1.3.1 | Propriétés structurales | 8 |
| 1.3.1.1 | La structure..... | 8 |
| 1.3.1.2 | Diagrammes compositionnels..... | 10 |
| A. | Le système ternaire Cu-In-Se..... | 10 |
| B. | Le système ternaire Cu-In+Ga-Se..... | 12 |
| 1.3.1.3 | Diagramme de phase pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ | 13 |
| 1.3.2 | Propriétés optiques | 14 |
| 1.3.2.1 | Absorption optique | 14 |
| 1.3.2.2 | Gap optique | 15 |
| 1.3.3 | Propriétés électriques | 16 |
| 1.3.3.1 | Les défauts ponctuels | 17 |
| A. | Les défauts intrinsèques | 17 |
| B. | Les défauts extrinsèques | 19 |
| C. | Les défauts complexes | 20 |
| 1.3.4 | Paramètres des éléments I-III-VI ₂ | 21 |
| 1.4 | Les cellules solaires en couches minces..... | 22 |
| 1.5 | Les cellules solaires à base des composés CIGS..... | 24 |
| 1.6 | Les différentes configurations de la cellule solaire de CIGS | 24 |
| 1.6.1 | Structure substrate..... | 25 |
| 1.6.1.1 | Structure de bandes..... | 29 |

| | | |
|---------|-----------------------------------|----|
| 1.6.1.2 | Pertes optiques | 30 |
| 1.6.2 | Structure superstrate | 31 |
| 1.7 | Conclusion..... | 32 |
| 1.8 | Références bibliographiques | 33 |

Chapitre 2

Techniques de dépôt et de caractérisation des couches minces de CIGS

| | | |
|---------|--|----|
| 2.1 | Introduction | 40 |
| 2.2 | Les techniques de dépôt de couches minces | 40 |
| 2.2.1 | Processus physiques | 41 |
| 2.2.1.1 | Evaporation..... | 42 |
| A. | Evaporation thermique..... | 42 |
| B. | L'évaporation multi-sources (coévaporation)..... | 43 |
| i) | Processus : Une étape | 44 |
| ii) | Processus : Boeing... .. | 45 |
| iii) | Processus : Trois étapes | 46 |
| C. | Evaporation flash... .. | 47 |
| 2.2.1.2 | Pulvérisation..... | 48 |
| A. | Pulvérisation cathodique (Sputtering)..... | 48 |
| B. | Pulvérisation par spray | 49 |
| 2.2.1.3 | Ablation laser..... | 50 |
| 2.2.1.4 | Epitaxie par jets moléculaires | 51 |
| 2.2.2 | Processus chimiques..... | 52 |
| 2.2.2.1 | Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)..... | 53 |
| 2.2.2.2 | Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD)..... | 54 |
| 2.2.2.3 | L'électrodéposition..... | 56 |
| 2.2.2.4 | Sérigraphie (Screen-printing) | 57 |
| 2.2.2.5 | Sol-Gel..... | 58 |
| 2.2.2.6 | Transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSV) | 59 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.3 | Techniques de caractérisation des couches minces..... | 60 |
| 2.3.1 | Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX). | 60 |
| 2.3.1.1 | Détermination de la taille des grains | 62 |
| 2.3.1.2 | Détermination des paramètres de maille | 62 |
| 2.3.2 | Caractérisation compositionnelle par spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS)..... | 62 |
| 2.3.3 | Caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB). | 64 |
| 2.3.4 | Caractérisations électriques par effet Hall (méthode de Van der Pauw)..... | 66 |
| 2.3.4.1 | Effet Hall | 66 |
| 2.3.4.2 | Méthode de Van der Pauw | 68 |
| 2.4 | Conclusion..... | 69 |
| 2.5 | Références bibliographiques | 70 |

Chapitre 3

Elaboration des couches minces de CIGS par La technique CSVT

| | | |
|--------|--|----|
| 3.1 | Introduction | 73 |
| 3.2 | Historique de la technique..... | 73 |
| 3.3 | La technique de dépôt par transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT)..... | 74 |
| 3.3.1. | La technique CSVT en réacteur fermé..... | 75 |
| 3.3.2. | La technique CSVT en réacteur ouvert..... | 79 |
| 3.3.3. | Réalisation du vide..... | 80 |
| 3.4 | Procédé de dépôt par la technique CSVT..... | 82 |
| 3.5 | Etude thermodynamique du système : Cu-In-Ga-Se-I | 83 |
| 3.5.1 | Exemple de calcul | 85 |
| 3.5.2 | Relation entre la constante d'équilibre et les pressions partielles..... | 88 |
| 3.5.3 | Pressions partielles dans le reacteur CSVT..... | 89 |
| 3.7 | Synthèse du matériau massif de CIGS | 93 |
| 3.7.1 | Etude Stœchiométrique..... | 93 |
| 3.7.2 | Préparation du tube en quartz | 94 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.7.3 | Croissance du lingot | 95 |
| 3.7.4 | Le broyage | 97 |
| 3.7.5 | Le compactage..... | 98 |
| 3.8 | Dépôt des couches minces de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ | 98 |
| 3.8.1 | Préparation des substrats | 99 |
| 3.8.2 | Procédure de dépôt..... | 99 |
| 3.9 | Conclusion..... | 100 |
| 3.10 | Références bibliographiques | 101 |

Chapitre 4

Résultats expérimentaux et de simulation

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.1 | Introduction | 104 |
| 4.2 | Matériau massif..... | 104 |
| 4.2.1 | Polissage du massif | 104 |
| 4.2.2 | Caractérisation électrique à l'effet Hall | 105 |
| 4.2.2.1 | Dépôt des contacts ohmiques en Cu | 105 |
| 4.2.2.2 | Caractérisation à l'effet Hall..... | 106 |
| 4.3 | Les couches minces de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ | 108 |
| 4.3.1. | Mesures structurales | 108 |
| 4.3.1.1 | Analyse de la morphologie (MEB) | 108 |
| 4.3.1.2 | Composition chimique par EDS..... | 109 |
| 4.3.1.3 | Analyse par DRX | 110 |
| 4.3.2. | Mesures électriques par Effet Hall..... | 111 |
| 4.3.2.1 | Concentration des porteurs majoritaires | 111 |
| 4.3.2.2 | Conductivité électrique..... | 112 |
| 4.3.2.3 | Mobilité | 114 |
| 4.3.3 | Caractéristique courant–tension, $I(V)$ | 115 |
| 4.4 | Simulation numérique | 117 |
| 4.4.1 | Structure de la cellule solaire | 117 |
| 4.4.2 | Le logiciel SCAPS 1-D | 118 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.4.3 | Simulation numérique | 121 |
| 4.4.3.1 | Influence des défauts superficiels..... | 121 |
| 4.4.3.2 | Influence des défauts profonds..... | 124 |
| 4.5 | Conclusion..... | 126 |
| 4.6 | Références bibliographiques | 128 |
| | <i>Conclusion générale</i> | 129 |
| | <i>Production scientifique</i> | |

Introduction générale

Introduction générale

La demande mondiale en énergie connaît une croissance rapide, marquée par une forte augmentation du besoin en électricité. Aujourd'hui, les énergies fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel représentent plus de 80 % de la production mondiale d'énergie, et leur consommation ne cesse de croître notamment avec la croissance démographique et avec l'émergence des pays en développement. Par ailleurs, en réponse au réchauffement climatique, à la pollution et à l'épuisement annoncé de ces ressources fossiles, une volonté générale d'assainir et de rendre durable la production d'énergie a vu le jour. Dans ce contexte, le déploiement des énergies issues de sources renouvelables apparaît comme une nécessité. Ces énergies renouvelables semblent fournir une solution optimale pour répondre au problème énergétique global. Parmi elles, l'énergie solaire qui offre une voie fiable, propre et adaptable suivant les besoins pour générer chaleur et électricité. Plus particulièrement, le photovoltaïque (PV) qui peut pallier au problème d'approvisionnement en énergie des pays en développement, grâce à des systèmes autonomes permettant non seulement de fournir de l'électricité mais aussi d'alimenter des systèmes de pompes à eau ou de filtration de l'eau.

L'énergie photovoltaïque est un enjeu mondial affirmé par la Conférence de Paris de 2015 sur les changements climatiques (COP21) avec le lancement en novembre 2015 de l'alliance solaire internationale (ASI) ou « *International Solar Alliance* » (ISA), une coalition chargée de coordonner les politiques de développement du solaire thermique et photovoltaïque à destination des États riches en ressources solaires. En 2017, au niveau mondial, la production d'électricité solaire photovoltaïque atteignait 443,6 TWh, soit 1,7 % de la production mondiale d'électricité ; en 2018, elle est estimée à 585 TWh. L'Agence internationale de l'énergie estime qu'avec les installations existantes fin 2018, cette part est passée à 2,6 %, et prévoit qu'elle pourrait atteindre 16 % en 2050 [1].

Le marché du PV est dominé par la technologie silicium. Plus de 90 % des panneaux PV actuellement commercialisés sont basés sur la première génération de cellules solaires. Cependant, les coûts de fabrication des cellules à base de Si cristallin sont élevés. De plus, le faible coefficient d'absorption optique de ce matériau limite la réduction de l'épaisseur des cellules.

Le coût élevé du silicium cristallin, qui représente près de 50 % du prix de revient du module final, a poussé les industriels à chercher d'autres matériaux, utilisés en moindre quantité et/ou abondants et moins toxiques, pour produire les cellules solaires. Ces matériaux dont les plus prometteurs sont le silicium amorphe et microcristallin, le tellure de cadmium (CdTe), la pérovskite et la famille des chalcopyrites $\text{CuG}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) sont appelés matériaux de deuxième génération. Leur atout majeur est leur coefficient d'absorption très élevé (allant de 10^4 à 10^5 cm^{-1}) ce qui leur permet d'être déposés, sous forme de couche mince réduisant ainsi la quantité de matière, et sur différents types de substrat (verre sodé, céramique, polyamide, etc.), ce qui non seulement permet de réduire les coûts du module final, mais également d'élargir la gamme d'applications des cellules solaires, en développant les substrats flexibles par exemple.

En couches minces polycristallines, le CIGS est pratiquement incontournable en raison des rendements élevés atteints en laboratoire. Les principaux avantages de ces matériaux consistent en une très bonne stabilité dans le temps d'où une longue durée de vie et des caractéristiques optoélectroniques performantes, notamment un fort coefficient d'absorption optique. Quelques micromètres d'épaisseur suffisent à absorber la partie utile du spectre solaire. Ce qui se répercute de manière significative sur le coût de fabrication. Actuellement, les cellules de type $\text{ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$ affichent des rendements de conversion record en laboratoire égal à 22,9 % [2].

Des techniques de synthèse moins énergivores peuvent être également utilisées pour le dépôt de couches minces de CIGS, permettant ainsi une diminution substantielle des coûts de production comparés au Si cristallin. Ces techniques sont soit physiques (dépôt physique en phase vapeur, en anglais PVD) soit chimiques (dépôt chimique en phase vapeur, en anglais CVD). La qualité des films obtenus est étroitement liée aux conditions de dépôt déduites d'études thermodynamiques préalables. Parmi les différentes méthodes existantes, on distingue la technique de dépôt : Transport chimique à courte distance dans un espace clos (CSVT : Close-Spaced Vapor Transport). C'est une méthode faible coût, facile à mettre en œuvre, économique en énergie comme en quantité de matière et elle permet surtout le dépôt en grandes surfaces. Ce dispositif expérimental se trouve alléger et ce par l'élimination de l'équipement très lourd que nécessite le vide secondaire, alors qu'un tel équipement est indispensable dans les autres techniques sous vide. Le contrôle du taux de dépôt s'avère aussi un autre avantage de la technique. Développé et installé au laboratoire CNRS-PROMES de l'Université de Perpignan Via Domitia par K. Djessas et al. [3-5], ce procédé a permis

l'obtention de couches CIGS très homogènes et de bonne qualité cristalline [6-8]. Ces critères de choix et les bons résultats obtenus par notre groupe de recherche, nous ont poussés à adopter cette technique pour la synthèse de couches minces de CIGS destinées à des applications PV.

Dans cet ordre d'idées, l'objectif fixé par cette étude est l'élaboration de films minces de CIGS avec des propriétés permettant aux cellules solaires, les utilisant comme couche absorbante, d'atteindre les meilleurs rendements de conversion optique. Pour se faire, le travail expérimental est scindé en deux parties essentielles. Etant donné que le matériau source à déposer en couches minces n'existe pas dans le commerce, pour se l'acquérir, la première partie consistera en son élaboration préalable en massif sous forme de lingot à partir d'éléments chimiques purs. Parmi les techniques de croissance existantes nous avons opté pour la méthode simple : le refroidissement lent programmé du bain fondu. Dans la deuxième partie et après le broyage du lingot et la compression de la poudre obtenue sous forme de pastille, le composé CIGS est déposé en couches minces sur deux substrats différents à savoir : le verre sodo-calcique et l'oxyde transparent conducteur le $\text{SnO}_2 : \text{F}$ (FTO) et ce moyennant la technique CSVT. Des caractérisations au MEB, à l'EDS, à la DRX ainsi qu'à l'effet Hall ont été effectuées sur les échantillons obtenus en vue d'en tirer les informations nécessaires permettant leurs qualifications.

Une simulation numérique d'une structure CIGS/CdS/i-ZnO/ZnO :Al est ensuite faite dans le but d'étudier l'effet des défauts intrinsèques superficiels et profonds, sur les performances de la cellule PV.

En sa totalité, la thèse a été subdivisée en quatre chapitres qui sont :

Le chapitre 1 est constitué de deux parties. La première partie est une synthèse bibliographique sur le composé CIGS où les propriétés structurales, optiques et électriques sont décrites. Alors que la deuxième est consacrée aux cellules solaires en couches minces et particulièrement aux structures à base du matériau CIGS.

Dans **le chapitre 2**, les différentes techniques utilisées pour le dépôt de couches minces de CIGS sont exposées y compris la CSVT qui est utilisée dans ce travail pour le dépôt de nos échantillons. Les différentes méthodes de caractérisation (MEB, EDS, DRX, Effet Hall) appliquées à nos échantillons sont aussi revues dans ce chapitre.

Le chapitre 3 a trait d'une part à la description de la technique simple et à moindre coût, la CSVT. Cette description englobe un bref historique, les différents réacteurs CSVT existants et

le mode opératoire de la technique à réacteur horizontal. Dans la deuxième partie une étude abordant l'aspect thermodynamique permet l'extraction des conditions expérimentales optimales de température de substrat et de pression de l'iode utilisé comme agent de transport, pour l'obtention de couches CIGS stœchiométriques. Finalement, on exposera les étapes suivies pour l'élaboration d'une part, du composé $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ en lingot par la méthode du refroidissement lent programmé du bain fondu et d'autre part celles permettant le dépôt des couches minces de CIGS par la technique CSVT à partir de la poudre obtenue après broyage du massif,

Le chapitre 4 est un exposé des résultats expérimentaux déduits des différentes caractérisations appliquées au massif ainsi qu'aux couches minces de CIGS, et ainsi qu'à ceux obtenus d'une simulation numérique de la structure substrate : CIGS/CdS/ZnO :Al moyennant le logiciel SCAPS-1D, en vue d'étudier l'effet des défauts intrinsèques superficiels et profonds sur les performances de la cellule PV.

Pour clore cette thèse, une conclusion générale sur l'ensemble du travail effectué est donnée ainsi que quelques perspectives.

[1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Énergie_solaire_photovoltaique.

[2] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE Conferences & Consulting GmbH, Freiburg, August 2018 www.ise.fraunhofer.

[3] G. Masse and K. Djessas, "Close-spaced vapour transport of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuGaSe_2 and $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$," *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 2, pp. 254–258, 1993.

[4] G. Massé, K. Djessas, C. Monty, and F. Sibieude, "Morphology of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes," *Thin Solid Films*, vol. 414, no. 2, pp. 192–198, 2002.

[5] G. Massé, K. Djessas, K. Guenoun, and e A. Smith, "Growth of CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ and $\text{CuIn}(\text{Se}, \text{S})_2$ films on SnO_2 thin film substrates," *Thin Solid Films*, vol. 278, no. 1–2, pp. 82–86, 1996.

[6] M. Nouiri, K. Djessas, J. L. Gauffier, L. El Mir, and S. Alaya, "Effect of the growth temperature on the structural, morphological and electrical properties of $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

- layers grown by CSVT technique,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7088–7093, 2008.
- [7] A. Bouloufa, K. Djessas, and D. Todorovic, “Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 82–87, 2009.
- [8] O. Abounachit, H. Chehouani, and K. Djessas, “Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of Cu In_{0,7}Ga_{0,3}Se₂ thin films using close spaced vapor transport technique,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4841–4847, 2012.

Chapitre 1

Propriétés fondamentales des composés
CuIn_{1-x}Ga_xSe₂

1.1 Introduction

Les cellules solaires à base de silicium (cellules dites de “première génération”) constituent la filière industrielle la plus dominante technologiquement. Elles représentent plus de 90% de la part du marché. Les rendements maximum obtenus en laboratoire sont de 26,7% pour des cellules au silicium monocristallin et de 22,3% pour des cellules au silicium polycristallin (Figure 1.1) [1]. Par contre, bien que le Si soit très abondant sur terre, les nombreuses étapes du procédé de sa fabrication et les températures élevées nécessaires, en font une technologie assez complexe. Pour pallier ses contraintes, il serait intéressant de déterminer le meilleur couple (matériau, technique de croissance) qui permettrait l’obtention du meilleur rapport coût/rendement. Ceci a incité le développement de technologies à base de couches minces (cellules solaires de “deuxième génération”). Ces technologies s’appuient sur le caractère très absorbant de certains matériaux semiconducteurs, ce qui permet de réduire à l’échelle micrométrique l’épaisseur suffisante, ($2\ \mu\text{m}$ comparée à $200\ \mu\text{m}$ pour Si), pour absorber le rayonnement solaire incident réduisant ainsi la consommation de matière première. De plus, les techniques de dépôt de couches minces sont rapides (comparativement aux étapes nécessaires à la fabrication des wafers de Si) et peuvent s’appliquer sur de grandes surfaces permettant potentiellement de minimiser le coût de production des modules. Parmi ces matériaux, l’intérêt est porté sur les composés chalcopyrites I-III-VI₂ en général et sur le matériau $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) en particulier. Ce dernier est l’un des composés le plus prometteur pour la conversion photovoltaïque. Il présente en effet de bonnes caractéristiques photovoltaïques, notamment, un gap direct et un fort coefficient d’absorption. Utilisé comme couche absorbante, il a permis aux cellules solaires d’atteindre des rendements de conversion photovoltaïque de l’ordre de 22,9% [2].

Dans ce contexte, le présent chapitre est une présentation, dans un premier temps, des propriétés fondamentales (structurales, optiques et électriques) de ce matériau. Alors que la deuxième partie est consacrée aux cellules solaires en couches minces à base de CIGS.

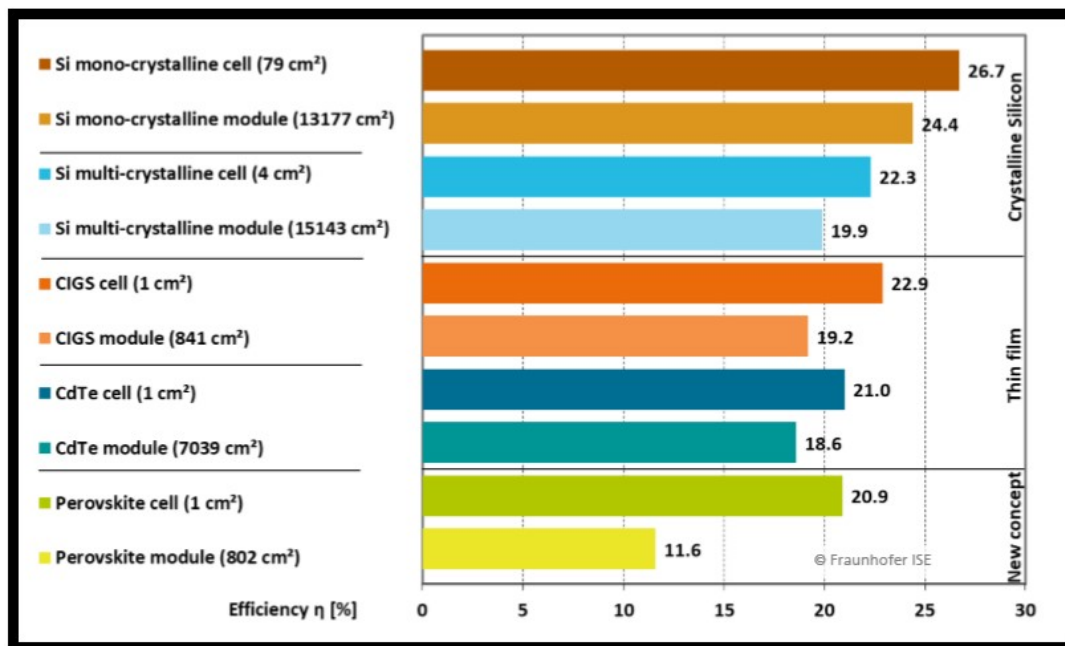


Figure 1.1 : Meilleurs rendements pour la cellule solaire et le module [2].

1.2 Intérêt des chalcopyrites CIGS

Le CIGS appartient à la famille des chalcopyrites I-III-VI_2 . Ces composés entrent dans la composition des cellules solaires en couches minces comme couche absorbante. Cette spécificité les rend prometteurs pour les applications photovoltaïques pour les raisons suivantes :

- Leur coefficient d'absorption optique est très élevé dans la partie la plus intense du spectre de lumière, ($\alpha = 10^4\text{-}10^5 \text{ cm}^{-1}$) [3,4]. Une épaisseur de 1-2 μm suffit pour absorber presque 90 % des photons solaires incidents. Ce qui se traduit par une économie de matière assez conséquente comparativement au Si où une épaisseur d'environ 30 cm est requise pour atteindre ce taux d'absorption [5,6].
- Ils ont un gap direct dont l'énergie varie entre 1,01 et 1.68 eV [7].
- La possibilité de les élaborer avec une conductivité de type n ou de type p.
- La possibilité de les déposer en couches minces par plusieurs techniques de dépôt et surtout par la technique CSVT qui est une méthode simple et à faible coût [8].
- Le dépôt peut se faire sur des substrats pas chers comme le verre sodo-calcique ainsi que sur des substrats métalliques ou flexibles [9, 10].
- Ils ont une grande stabilité aux rayonnements cosmiques très élevés [11-13].

- Ils ont des paramètres de maille et des affinités électroniques compatibles avec ceux des matériaux qui rentrent dans la fabrication de la cellule solaire (CdS , ZnO).
- Ils ont des toxicités relativement faibles par rapport aux autres matériaux (CdTe , etc.).

Néanmoins, certaines caractéristiques du CIGS viennent à l'encontre de ses atouts précités, à savoir :

- Leur faible bande interdite, qui limite la tension de circuit ouvert et par conséquent le rendement de la cellule solaire.
- Certains procédés utilisés pour leur dépôt en couches minces et permettant d'avoir de bons rendements de conversion sont coûteux et complexes par rapport à ceux utilisés dans le cas d'autres matériaux.
- Les chalcopyrites sont à base d'indium et de gallium qui sont considérés comme des éléments rares. Cette rareté rend leur acquisition très chère.

1.3 Propriétés fondamentales du CIGS

Les performances des cellules solaires sont étroitement liées aux propriétés de l'absorbeur. L'une des raisons pour lesquelles le matériau CIGS est si efficace pour le domaine photovoltaïque est sa tolérance aux écarts à la stœchiométrie. Sa structure cristalline ainsi que sa composition peuvent fortement influencer sur ses propriétés optiques et électroniques. Ces dernières doivent permettre de maximiser l'absorption du spectre solaire et favoriser la séparation des paires électron-trou en limitant leur recombinaison dans la couche active et aux interfaces. Pour l'optimisation d'un dispositif à base de CIGS, une bonne compréhension de ses différentes propriétés s'avère nécessaire.

1.3.1 Propriétés structurales

1.3.1.1 La structure

Le composé CuInSe_2 et ses différents alliages (CIGS) sont des matériaux semiconducteurs qui cristallisent dans la structure chalcopyrite. Elle peut être décrite comme une structure sphalérite (zinc-blende), ZnSe (Figure 1.2 (a)), caractérisée par deux sous-réseaux (anions et cations) interpénétrés cubiques à faces centrées et décalés d'un vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$. La chalcopyrite est obtenue par un remplacement ordonné des atomes du

groupe II (Zn) dans la zinc-blende par les atomes du groupe I (Cu) et par les atomes du groupe III (In,Ga). Chaque atome de Se est le centre d'une liaison tétraédrique avec deux atomes de Cu et deux atomes du groupe III (Figure 1.2 (b)). Le rapport des paramètres de maille c/a est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique), ceci est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se [14].

L'incorporation de Ga au système ternaire CuInSe_2 peut modifier la structure électronique de bande, la concentration en porteurs, les réactions chimiques et les mécanismes de croissance. Dans le $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, les sites des atomes du groupe III sont occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition atomique $x = [\text{Ga}] / ([\text{Ga}] + [\text{In}])$ de l'alliage, notée GGI.

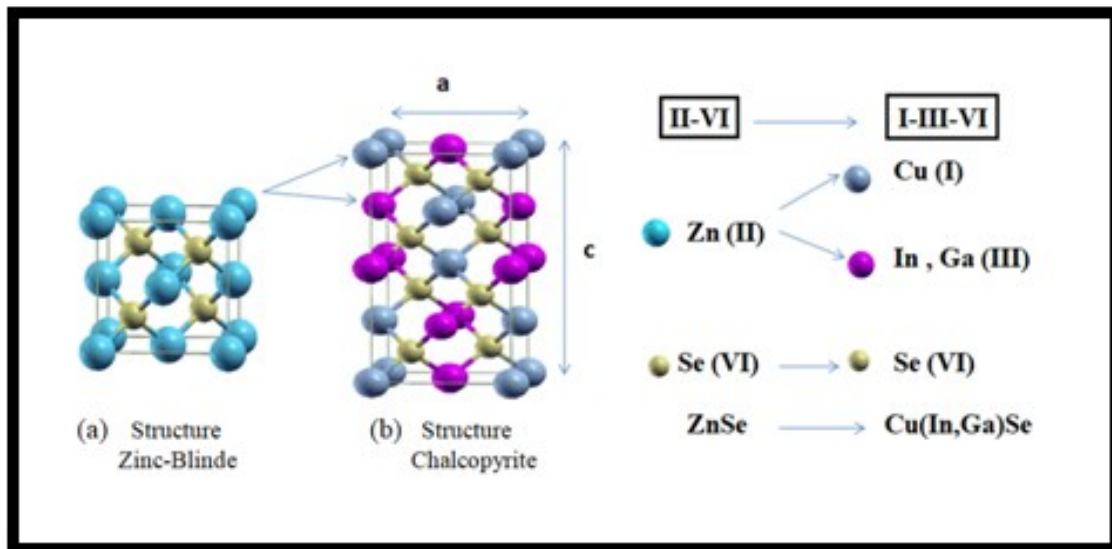


Figure 1.2 : Structures cristallines du ZnSe et du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

La Figure 1.3, montre les variations des paramètres de maille a et c des couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Suite à la substitution des atomes plus petits de Ga à la place des atomes d'In, ces paramètres diminuent quasi-linéairement avec la composition x de Ga. Quand cette quasi-linéarité est respectée, on dit que la loi de Vegard [15] est vérifiée et par conséquent ces composés peuvent être assimilés à des solutions solides.

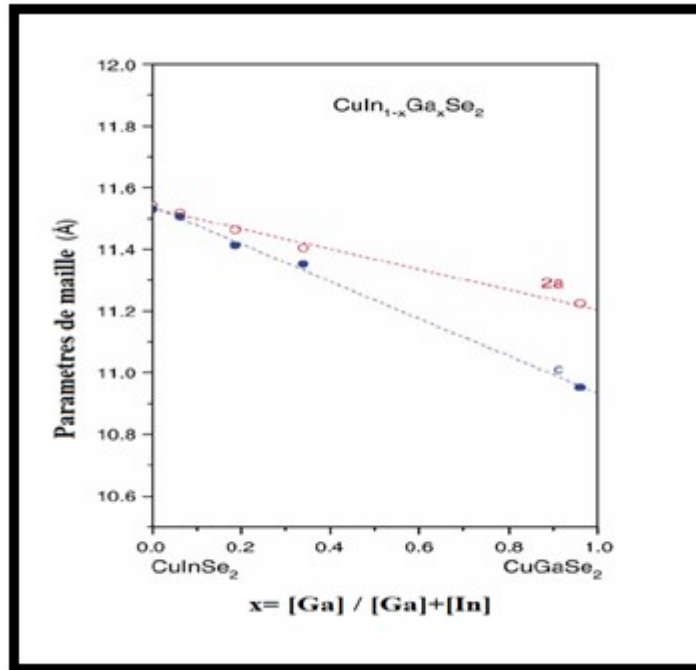


Figure 1.3 : Variation des paramètres de maille 2a et c du CIGS en couche mince en fonction de la composition x.

1.3.1.2 Diagrammes compositionnels

A. Le système ternaire Cu-In-Se

D'après les travaux effectués par plusieurs auteurs [16,17], un composé formé de N éléments possède (N-1) types d'écart 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.

Un écart à la molécularité Δm et un écart à la stœchiométrie Δy ont été définis par Groenik et Janse [18] comme suit :

- Ecart à la molécularité : $\Delta m = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1$, il est relié aux solutions solides et binaires et n'implique aucun écart au degré d'oxydation de référence des espèces (ce dernier est fixé, dans un modèle ionique, à 1 pour Cu, à 3 pour In et à 2 pour Se).
- Ecart à la stœchiométrie : $\Delta y = \frac{2[\text{Se}]}{[\text{Cu}]+3[\text{In}]} - 1$, il implique l'écart à la règle des quatre électrons par site et à un excès ou à un déficit d'électrons pour former des liaisons tétraédriques. Dans le cas du CIS, ceci s'exprime par un excès (ou un déficit) de l'un de ses trois constituants par rapport à la ligne pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$.

$[\text{Cu}]$, $[\text{In}]$ et $[\text{Se}]$ sont les concentrations totales en atomes Cu, In et Se respectivement. Δm divise le triangle en deux parties, une région où la composition est riche en Cu ($\Delta m > 0$) et une autre pauvre en Cu ($\Delta m < 0$). Tandis que Δy décrit l'écart compositionnel sur la ligne d'attache et permet de déterminer s'il y a un excès ($\Delta y > 0$) ou une déficience ($\Delta y < 0$) des anions (Se) par rapport aux cations (Cu, In) [19].

L'ajustement du taux de Cu est l'un des points clés qui ont permis d'augmenter significativement les performances des cellules solaires. La teneur en Cu de la couche est donnée par le rapport des concentrations atomiques $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$, noté CGI. Le diagramme compositionnel du système ternaire Cu–In–Se de la Figure 1.4, montre que les phases CIS représentés par des points se situent sur la ligne qui relie le Cu_2Se et l' In_2Se_3 . Chaque point est un alliage de $(\text{Cu}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$. le CIS stœchiométrique correspondant au cas où $x=50\%$ at. Pour des concentrations très faibles en Cu, des défauts complexes neutres du type $(2V_{\text{Cu}}^-, \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ [20, 21] se forment. La répétition périodique de ces complexes dans la structure cristalline est à l'origine de phases appelées ODC (Ordered Defect Compounds) ou OVC (Ordered Vacancy Compounds) représentés par des points rouges. Elles sont décrites par la structure chalcopyrite mais contenant intrinsèquement des défauts.

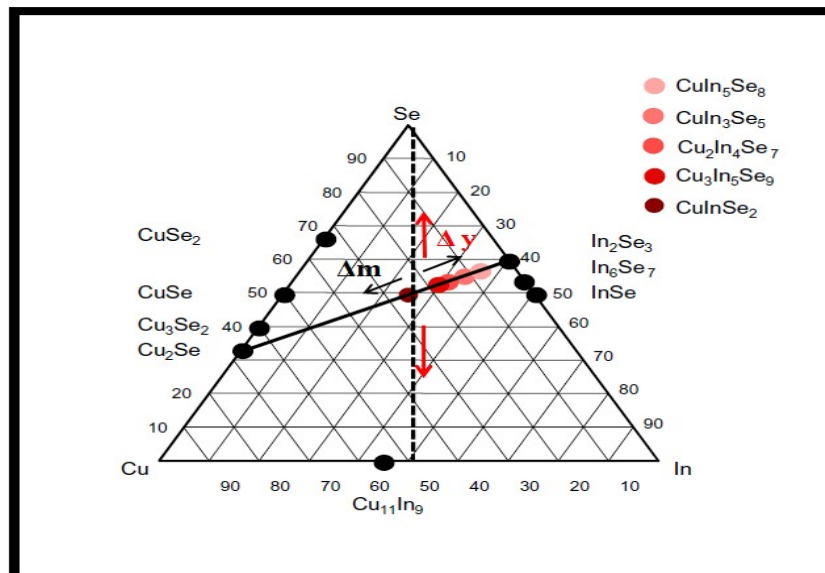


Figure 1.4 : Diagramme compositionnel du ternaire Cu-In-Se [22].

B. Le système ternaire Cu-In+Ga-Se

Les propriétés précédentes s'appliquent de la même façon à un alliage quaternaire assimilé à une solution solide de type $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Ainsi un composé ternaire $\text{A}(\text{B+C})\text{X}_2$ est considéré comme un pseudo-binaire obtenu à partir des deux composés A_2X et $(\text{B+C})_2\text{X}_3$. Le CIGS représenté par un point sur la ligne d'attache peut être considéré comme un alliage $(\text{Cu}_2\text{Se})_x((\text{In+Ga})_2\text{Se}_3)_{1-x}$ (Figure 1.5). Le rapport CGI vaut 1 pour le CIGS stœchiométrique, cependant la valeur visée est inférieure (0,8-0,9) [23-25]. Un CGI inférieur à 1 favorise la formation de lacunes de Cu (V_{Cu}), qui sont des défauts accepteurs de faible énergie de formation. Ils sont principalement responsables du dopage de type p du CIGS [26]. D'autres parts, dans la plupart des procédés de dépôt du CIGS, le Se est apporté en excès afin d'éviter la formation de lacunes de Se (V_{Se}), qui sont des défauts donneurs profonds [27].

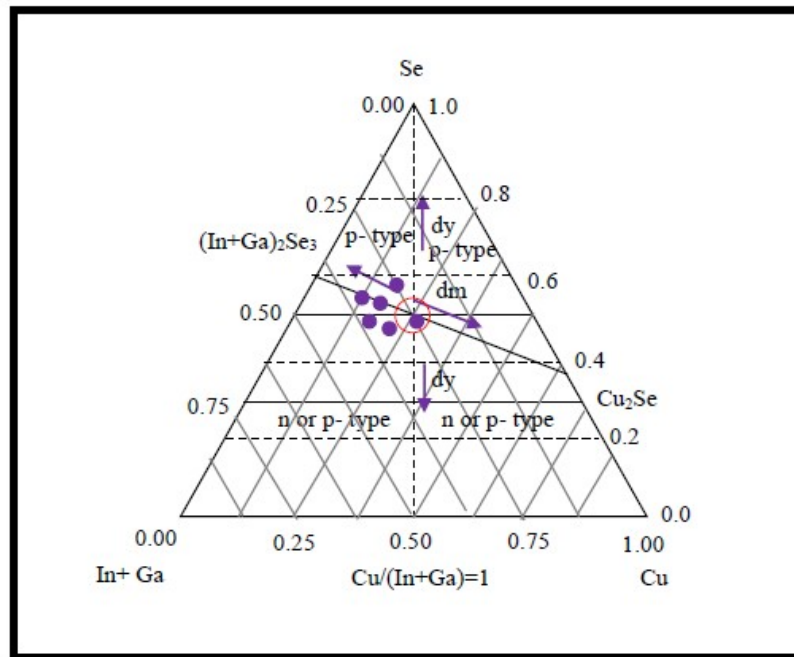


Figure 1.5 : Diagramme compositionnel du ternaire Cu-In+Ga-Se.

1.3.1.3 Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$

Le diagramme pseudo-binaire du couple $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ est représenté sur la Figure 1.6. A la température ambiante, le composé chalcopyrite $\alpha\text{-CuInSe}_2$ existe dans une gamme de composition restreinte de Cu comprise entre 24 et 24,5 % atomiques. Avec l'augmentation de la température au-delà de 600 °C, apparait la structure sphalérite $\gamma\text{-CuInSe}_2$ (CuIn_3Se_8) stable jusqu'à 850 °C. Pour un rapport CGI > 1, les phases Cu_2Se et $\alpha\text{-CuInSe}_2$ co-existent jusqu'à 780 °C environ. Le CIS riche en cuivre est toujours une mixture de ces deux phases. Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques, car la présence de phases du type Cu_{2-x}Se conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de court-circuits [28]. Pour un rapport CGI < 1, les phases $\beta\text{-CIS}$ ($\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$ et CuIn_3Se_5) ou ODC apparaissent. Ces dernières peuvent être considérées comme des répétitions périodiques d'un défaut complexe toutes les n mailles élémentaires de $\alpha\text{-CIS}$ [21]. Enfin, apparait la phase In_2Se_3 .

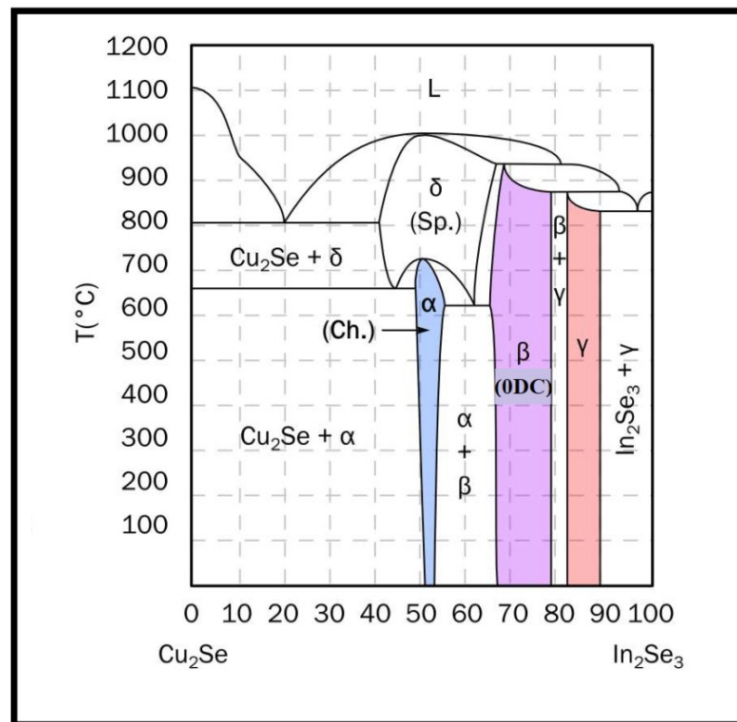


Figure 1.6 : Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [29].

1.3.2 Propriétés optiques

1.3.2.1 Absorption optique

Une absorption maximale de la lumière sur tout le spectre solaire est l'une des propriétés les plus importantes que doit posséder une couche absorbante. Les chalcopyrites CIS, CGS et leurs alliages en couches minces se distinguent des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS, etc.) par un très fort coefficient d'absorption optique (10^4 à 10^5 cm^{-1}) permettant d'obtenir des rendements de conversion importants avec une épaisseur de matière minime (1 à 2 μm). Ainsi, pour fabriquer des cellules à moindre coût, l'alliage CIGS est très intéressant, car il requiert une quantité réduite de matière. La figure 1.7 montre le coefficient d'absorption de quelques matériaux destinés au photovoltaïque comparés à celui du ternaire CuInSe_2 dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

Le coefficient d'absorption α est calculé à partir de l'équation suivante [30] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \left[\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.1)$$

où : d est l'épaisseur, T la transmission et R la réflectivité de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du gap et aux énergies des photons incidents selon la relation suivante [31] :

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^\beta}{h\nu} \quad (1.2)$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite, A est une constante, h la constante de Planck, ν est la fréquence d'irradiation et $\beta = 1/2, 3/2$ et 2 , correspondant, respectivement, à une transition directe permise, une transition directe interdite et une transition indirecte permise.

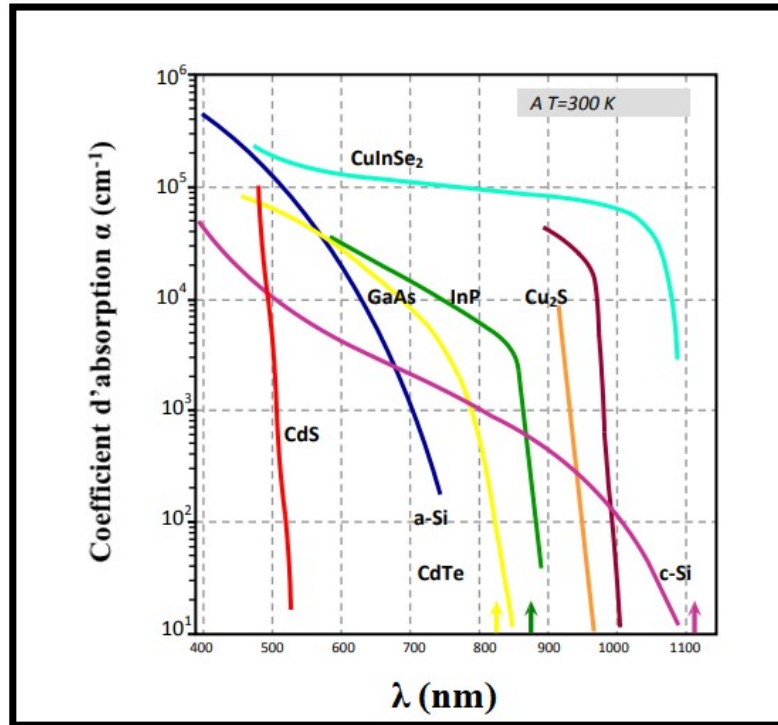


Figure 1.7: Spectre d'absorption des principaux matériaux photovoltaïques.

1.3.2.2 Gap optique

Un des paramètres clés permettant l'augmentation des performances de la cellule solaire à base de CIGS est l'incorporation de Ga dans le matériau et le contrôle de son profil de concentration sur l'épaisseur de la couche. La substitution des atomes d'In par des atomes de Ga est bénéfique, notamment parce que : (1) elle favorise le dopage p du matériau en augmentant l'énergie de formation de défauts donneurs [32,33] et (2) elle permet de varier le gap du matériau. Selon la valeur de la concentration de Ga, $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$, noté GGI, le gap peut prendre des valeurs comprises entre 1,01 et 1,68 eV, qui correspondent au gap du CuInSe_2 et du CuGaSe_2 , respectivement (Figure 1.8). En effet, quand le rapport GGI augmente la valeur du niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence diminue légèrement tandis que le minimum de la bande de conduction ainsi que E_g augmentent, ce qui augmente la tension de circuit ouvert (V_{OC}) des cellules. Le gap du CIGS est relié à x , par la relation empirique suivante [34,35]:

$$E_g^{CIGS}(x) = (1 - x)E_g^{CIS} + xE_g^{CGS} - b(1 - x) \quad (1.3)$$

En termes d'énergie :

$$E_g^{\text{CIGS}}(x) = 1,01(1 - x) + 1,68x - 0,2x(1 - x)[\text{eV}] \quad (1.4)$$

où b est un coefficient d'inclinaison dont la valeur est comprise entre 0,15 et 0,24.

En pratique, pour le CIGS ($y=0$), les meilleures performances ont été obtenues avec un gap compris entre 1,1 et 1,2 eV, ce qui correspond à $x=0,3$ [36].

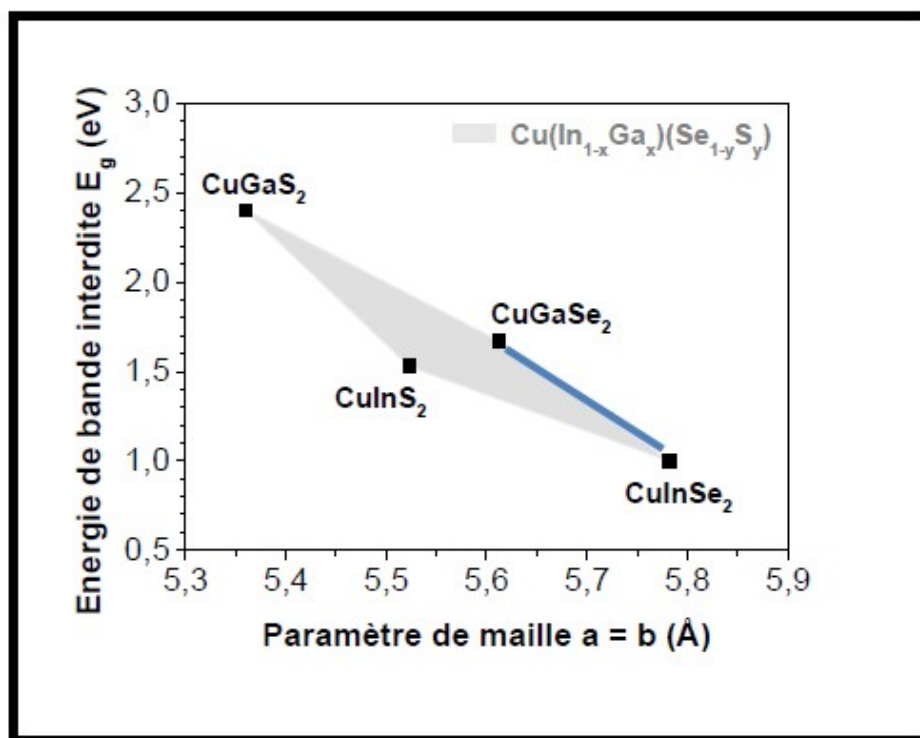


Figure 1.8 : Diagramme représentant l'évolution de l'énergie de gap et du paramètre de maille(a) de certaines chalcopyrites d'après [37].

1.3.3 Propriétés électriques

Les propriétés des matériaux semiconducteurs sont fortement influencées par les impuretés et les défauts. Ces derniers sont généralement introduits intentionnellement pour assurer une bonne conductivité électrique ou de manière non intentionnelle, tels que les défauts intrinsèques et les impuretés résiduelles. Les impuretés et les défauts introduisent des

niveaux énergétiques permis dans la bande interdite et peuvent être superficiels (proche d'un extremum de l'une des bandes) ou profonds. Ces derniers sont le siège de recombinaisons et de piégeage des photoporteurs. Ce sont des centres avec des effets néfastes sur le rendement de la cellule. Dans les composés ternaires chalcopyrites, la caractérisation de ces défauts est très utile pour la définition du type du matériau mais leur identification demeure difficile à cause de leur nombre important. Dans les travaux publiés par Zhang et al. [21] à propos de la physique des défauts dans le CIS, les conclusions suivantes ont été tirées :

- L'énergie de formation des défauts dépend fortement des conditions de croissance et des potentiels chimiques des espèces atomiques.
- La formation des sites vacants de cuivre V_{Cu} ont une énergie de formation extrêmement basse.
- Les sites de V_{Cu} forment des niveaux accepteurs peu profonds, ce qui explique le type p de la conduction du CuInSe_2 .

1.3.3.1 Les défauts ponctuels

A. Les défauts intrinsèques

Le contrôle des propriétés électriques d'une structure de type chalcopyrite est relié à des défauts intrinsèques du matériau. Ces défauts sont liés aux imperfections du réseau cristallin. Les origines cristallographiques possibles de ces défauts sont les antisites, les atomes interstitiels, ainsi que les lacunes atomiques (Figure 1.9).

- La lacune (défauts de Schottky) : C'est le défaut le plus simple, c'est un site vacant créé lors du déplacement d'un atome ou d'un ion laissant un vide.

Dans le composé ternaire CIS ce défaut est représenté par : V_{Cu} , V_{In} et V_{Se} .

- Les défauts interstitiels (défauts de Frenkel): On dit qu'il y a défaut interstitiel lorsqu'un atome de réseau ou de nature chimique différente occupe un site non occupé dans le réseau. Il peut parfois être introduit volontairement, ce qui pourra changer les propriétés mécaniques ou électriques du matériau. Ce type de défauts est représenté dans le CIS par Cu_i , In_i ou Se_i .

- Les défauts antisites (substitutionnels) : Ils correspondent à un échange de position entre deux atomes dans le réseau cristallin. Ces défauts sont représentés dans le CIS par Cu_{In} , Cu_{Se} , In_{Cu} , In_{Se} , Se_{Cu} , Se_{In} .

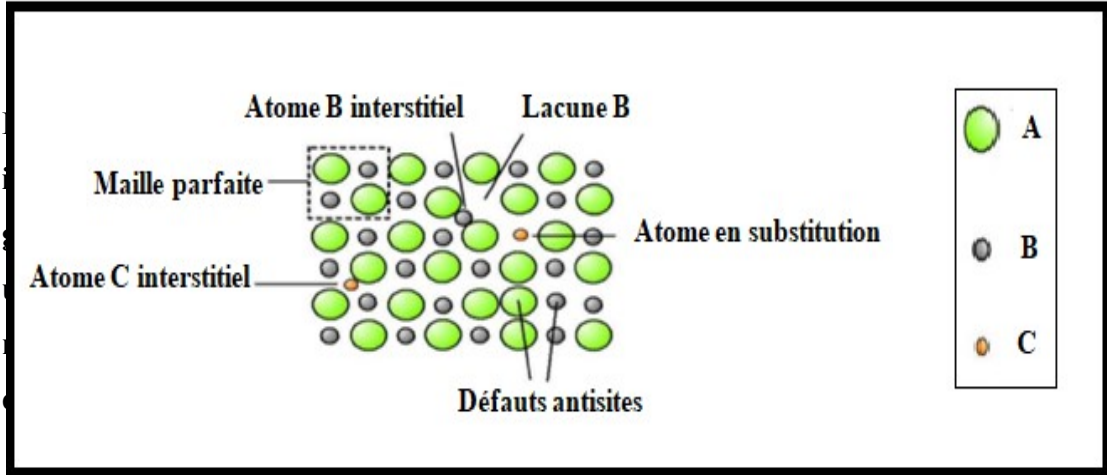


Figure 1.9 : Défauts ponctuels dans un réseau cristallin d'un composé ternaire ABC_2 .

Le tableau ci-dessous résume les différents types de défauts dans le CIS et leur énergie de formation.

| | Défauts | Energie de formation (eV). | Type de défauts. |
|---------------|-------------------------|----------------------------|-------------------|
| Lacunes | V_{Cu} | 2.6 | Accepteur |
| | V_{In} | 2.8 | Accepteur |
| | V_{Se} | 2.4 | Donneur-Accepteur |
| Interstitiels | Cu_i | 5 | Donneur |
| | In_i | 22.4 | Accepteur |
| | Se_i | - | - |
| Antisites | Cu_{In} | 1.5 | Accepteur |
| | Cu_{Se} | 7.5 | Donneur |
| | In_{Cu} | 1.4 | Donneur |
| | In_{Se} | 5.5 | Accepteur |
| | Se_{Cu} | 9.1 | Donneur |
| | Se_{In} | 7.5 | Accepteur |

Tableau 1.1 : Energie de formation et type de défauts dans le CuInSe_2 .

La conductivité électrique est fortement influencée par les défauts présents dans le cristal. Il est par conséquent possible de varier plusieurs paramètres électriques par une simple variation des rapports Cu/In et/ ou par le changement de la pression du sélénium utilisée pendant le recuit ou les processus de croissance [38]. H. Neumann [39] a considéré les sites vacants (lacunes), les interstitiels et les antisites dans le réseau comme des sources possibles de défauts électriquement actifs. Des échantillons ayant une conductivité p sont obtenus avec un déficit de Cu et un recuit sous haute pression de vapeur de sélénium, tandis que des échantillons riches en Cu avec un déficit de Se tendent à présenter une conductivité de type n [40]. Ainsi, le site de Se vacant V_{Se} est considéré comme donneur dans le matériau de conduction de type n, et le site vacant V_{Cu} comme accepteur dans les échantillons de CuInSe_2 pauvre en Cu et de conduction de type p.

B. Les défauts extrinsèques

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 introduire des modifications de certaines propriétés physiques du matériau.

✓ Les impuretés de dopage usuelles

Les impuretés de dopage usuelles introduisent dans la bande interdite du semiconducteur :

- Soit des niveaux donneurs voisins du bas de la bande de conduction (1 meV ou 10 meV)
- Soit des niveaux accepteurs voisins du sommet de la bande de valence (1 meV ou 10 meV). Ces niveaux voisins des limites de la bande interdite sont parfois appelés "niveaux légers" ou "shallow levels".

✓ Les niveaux profonds

D'autres impuretés, de même que certains défauts cristallins introduisent des niveaux d'énergie situés près du milieu de la bande interdite (niveaux profonds ou deep levels) (Figure

1.10). Ces impuretés peuvent jouer le rôle d'accepteurs (capteur d'électrons) ou de donneurs (fournisseur d'électrons). Toutefois, en raison de l'éloignement de leur niveau de la bande de conduction (donneur) ou de la bande de valence (accepteur), elles ne constituent pas des dopants commodes puisqu'elles ne s'ionisent qu'à température élevée. Elles ont néanmoins une action sur la conductivité du matériau par effet de compensation. Le rôle le plus important des niveaux profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair, que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs longue, les niveaux profonds doivent être évités. La Figure 1.10 montre les niveaux d'énergies de transition des défauts dans le CIS. La lacune V_{Cu} a un niveau accepteur superficiel $E(-/0) = E_V + 0.03\text{eV}$ et V_{In} a un niveau profond qui est $E(-/0) = E_V + 0.17\text{eV}$. Tous les autres niveaux sont profonds. Les états de charges pour ces transitions sont donnés entre parenthèse.

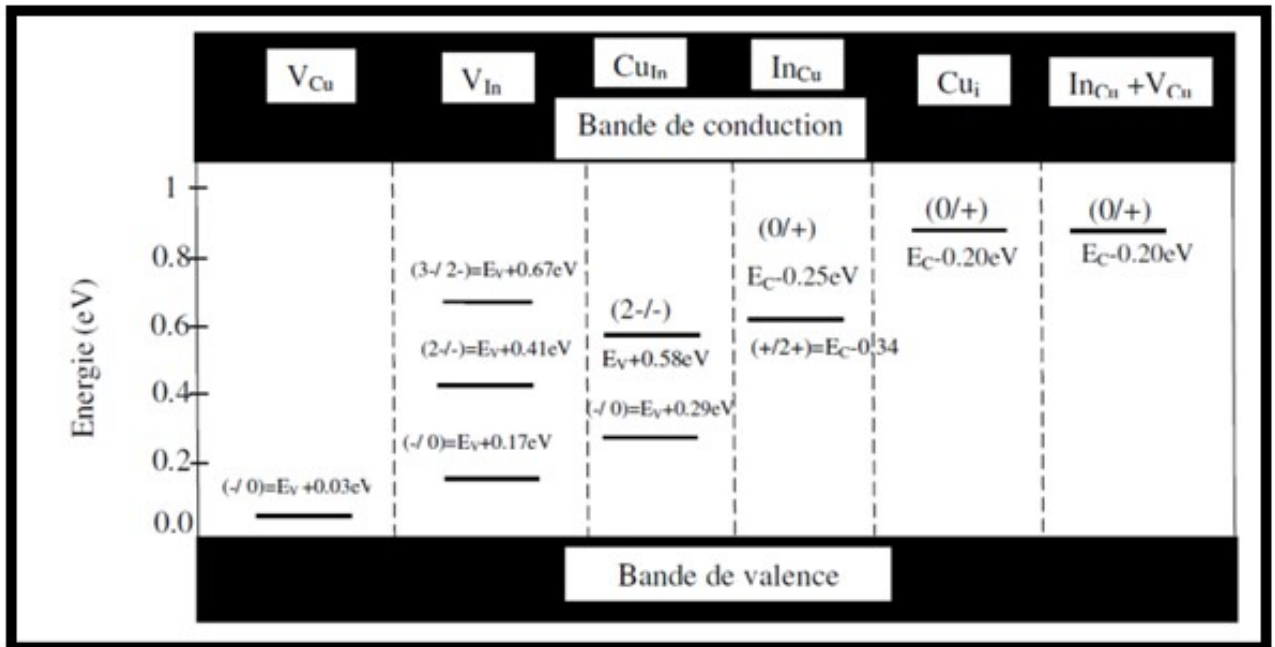


Figure 1.10 : Niveaux d'énergie de transition des défauts dans le CuInSe_2 .

C. Les défauts complexes

Des résultats très importants ont été trouvés par Zhang et al. [20] concernant les énergies de formation de défauts complexes comme $(2\text{Cu}, \text{In}_{\text{Cu}})$, $(\text{Cu}_{\text{In}}, \text{In}_{\text{Cu}})$ et $(2\text{Cu}_i, \text{Cu}_{\text{In}})$. Ces énergies de formation sont très inférieures à celles des atomes isolés les constituant. Le couple $(2\text{Cu}, \text{In}_{\text{Cu}})$, en particulier, n'exhibe pas une transition électronique dans la bande

interdite contrairement à son constituant In_{Cu} qui est considéré comme un centre de recombinaison profond. En plus, comme ce complexe est plus susceptible de se former dans le matériau riche en In, il peut accommoder le grand excès de In (ou également une déficience en Cu) et maintenir, au même temps, les performances électriques du matériau. La répétition périodique de ces complexes dans la structure cristalline est à l'origine d'une série de composés Cu-In-Se comme CuIn_3Se_5 et CuIn_5Se_8 [20]. Par ailleurs, les raisons microscopiques des changements métastables ont été intensivement étudiées. La paire $(V_{\text{Cu}}, V_{\text{Se}})$ appelée complexe bi-lacunes (en anglais, divacancy complex) [41] et l'antisite In_{Cu} [42] ont été identifiées comme sources de métastabilités. Comme ces deux défauts existent dans des états de charge multiples, leur influence sur le comportement électronique des cellules solaires à base de CIGS est assez complexe. Le complexe bi-lacunes, par exemple, possède trois configurations de charge différentes, à savoir : $(V_{\text{Cu}}, V_{\text{Se}})^+$, $(V_{\text{Cu}}, V_{\text{Se}})^-$ et $(V_{\text{Cu}}, V_{\text{Se}})^{3-}$ dépendantes de leur position dans le diagramme de bandes de l'hétérostructure CIGS/CdS/ZnO [43,44].

1.3.4 Paramètres des éléments I-III-VI₂.

Le tableau ci-dessous donne la classification périodique des éléments I, III et VI entrant dans la constitution du composé CIGS.

| I | III | VI |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | ⁵ 10.81 <i>B</i> | ⁸ 15.99 <i>O</i> |
| | ¹³ 26.98 <i>Al</i> | ¹⁶ 32.065 <i>S</i> |
| ²⁹ 63.546 <i>Cu</i> | ³¹ 69.74 <i>Ga</i> | ³⁴ 78.96 <i>Se</i> |
| | ⁴⁹ 114.82 <i>In</i> | ⁵² 127.60 <i>Te</i> |

Tableau I.2 : La classification périodique des éléments constituant la famille I-III-VI₂.

Les paramètres physico-chimiques des différents constituants du composé CIGS sont répertoriés dans le tableau suivant :

| Paramètres | Cu | In | Ga | Se |
|---|-----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Masse atomique (g/mol) | 63.546 | 114.82 | 69.74 | 78.96 |
| Configuration électronique | [Kr] $3d^{10}4s^1$ | [Kr] $3d^{10}5s^25p^1$ | [Ar] $3d^{10}4s^24p^1$ | [Ar] $3d^{10}4s^24p^4$ |
| Masse volumique à 300 K (g/cm^3) | 8.96 | 7.31 | 5.1 | 4.79 |
| Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$) | 1083 | 156 | 29.78 | 217 |
| Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$) | 2595 | 2000 | 2403 | 688 |
| Conductivité électronique ($10^6/\text{cm}.\Omega$) | 0.596 | 0.116 | 0.0678 | 10^{-12} |
| Conductivité thermiques ($\text{W}/\text{cm}.\text{K}$) | 4.01 | 0.816 | 0.0678 | 0.0204 |
| Potentiel d'ionisation (1^{er}) (eV) | 7.726 | 7.786 | 5.999 | 9.752 |
| Rayon atomique (nm) | 0.128 | 0.162 | 0.161 | 0.14 |

Tableau I.3: Propriétés physique et chimique des éléments Cu, In, Ga et Se.

1.4 Les cellules solaires en couches minces

Le silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin) utilisé dans la première génération de cellules solaires a pour avantage d'être très abondant dans la croûte terrestre. De plus, de par son utilisation dominante en microélectronique, il est devenu le matériau dont la technologie est extrêmement bien développée. Les cellules solaires de ce type dominent actuellement le marché mondial avec plus de 90% des parts. Cette technologie nécessite, par contre, l'utilisation d'un Si très pur et dont l'épaisseur est d'environ 200 μm , ce qui entraîne des coûts de matière première élevés. Pour y remédier, une seconde génération de cellules, basée sur des matériaux en couches minces, a vu le jour (Figure 1.11). Leur principe est l'utilisation d'un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique élevé par rapport à celui de Si cristallin. Il en résulte la possibilité d'utiliser des matériaux absorbeurs beaucoup plus fins, de l'ordre de 2 μm d'épaisseur (100 fois moins que le Si cristallin) réduisant ainsi la quantité de matière première nécessaire. De plus, les cellules solaires en couches minces peuvent être déposées sur de grandes surfaces de substrat de verre (sodocalcique) [45], d'acier inoxydable [46] ou même en polymères, les rendant ainsi encore plus légères [47, 48].

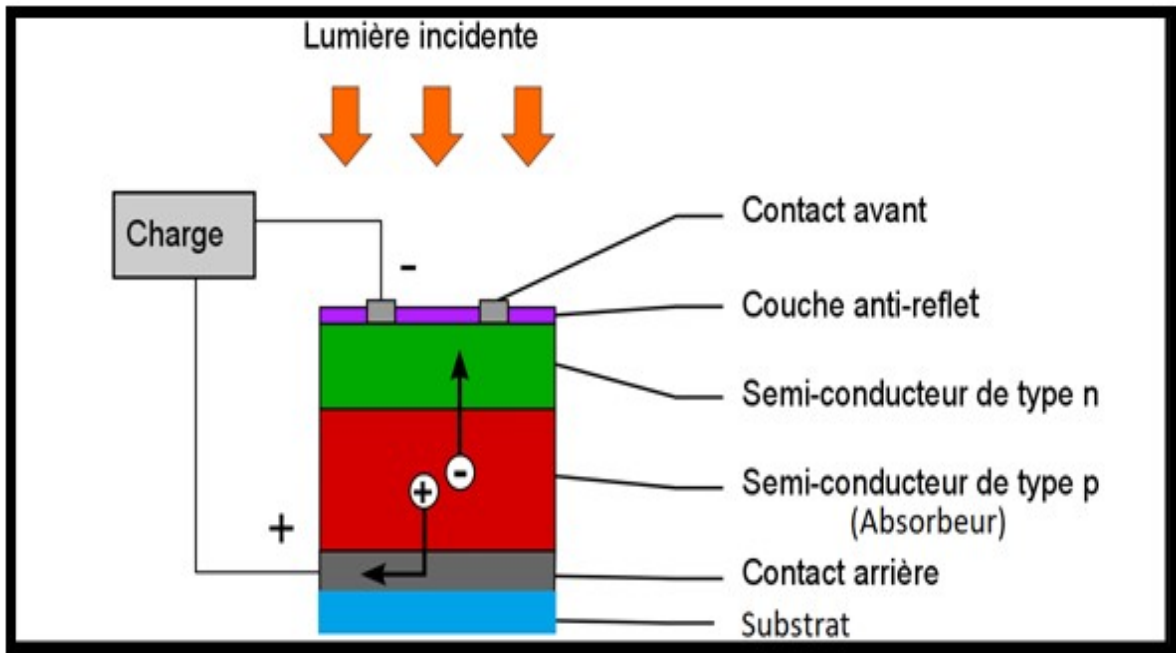


Figure 1.11: Structure de base d'une cellule photovoltaïque en couches minces.

Un autre problème avec les cellules solaires de première génération est que le temps de récupération de l'énergie qui a servi à leur fabrication (le temps de retour énergétique du module) est de l'ordre de 2 à 3 ans, par contre les cellules solaires en couches minces en demandent moins, et ont le potentiel d'atteindre ces temps de retour en une année seulement [49]. A cause, entre autres, de ces arguments les cellules solaires en couches minces ont le potentiel d'être significativement moins chères dans une production à grande échelle. Des études ont montrées qu'une telle production conduirait à des prix de l'électricité solaire compétitifs avec ceux des sources d'énergies conventionnelles [50].

En outre, la technologie des couches minces permet la réalisation des structures très variées où le substrat comme le film peuvent être des métaux, des semiconducteurs, des alliages, des composés aussi bien que des matériaux organiques. Grâce à la maîtrise de cette technologie émergente, on arrive aujourd'hui à mieux contrôler les différentes phases de synthèse de la couche absorbante : épaisseur réduite, reproductibilité, économie de la matière première et de l'énergie ainsi qu'une rapidité du processus pour une production en série.

Les principaux matériaux utilisés comme absorbeurs en couches minces sont le Si amorphe (a-Si), le Si microcristallin ($\mu\text{c-Si}$), le CdTe, le CIGS, Le CZTS et la pérovskite. D'excellentes performances ont aussi été démontrées avec des couches minces en GaAs mais

celles-ci sont destinées beaucoup plus au domaine spatial. Parmi ces différents matériaux, le composé CIGS est l'un des plus prometteurs dans la technologie PV grâce à son efficacité de conversion assez élevée.

1.5 Les cellules solaires à base des composés CIGS

Vers la fin des années 1980, des cellules solaires avec des rendements d'environ 14% ont été obtenus par Arco avec le processus à deux étapes en utilisant Cu et In comme précurseurs métalliques puis un recuit réactif dans une atmosphère de H_2S durant lequel la couche absorbante (CIGS) est dopée avec Na. Depuis, l'organisation de recherche leader dans le domaine des cellules solaires CIGS (NREL), a rapportée les remarquables améliorations du rendement atteint par ces cellules déposées sur des substrats rigides en verre. Ces rendements sont : 17,1% en 1995 [51], 18,8% en 1999 [52] et 19,9% en 2008 [53]. En 2011, l'invention du procédé de dépôt à trois étapes par NREL et adopté par ZSW a permis d'atteindre des rendements de 20,3 % [23]. Plus tard, le développement des traitements post-déposition, (en anglais PDT) avec du potassium, a permis en 2013 à EMPA de fabriquer des cellules solaires CIGS sur des substrats flexibles en polymère avec des températures bien au-dessous de 500°C . Les rendements atteints sont de 20,4 % [24]. En 2014, quarante cellules de CIGS de $0,5 \text{ cm}^2$ de surface, élaborées par co-évaporation au sein des laboratoires ZWS, ont donné un rendement de 21,7 %, dépassant celui des cellules multicristallines en Si par un taux de 1,3 prêtant ainsi la méthode à la production industrielle en série [25]. Un taux de 22,6 % a été enregistré en 2017 par AIST sur des cellules solaires CIGS obtenues par co-évaporation [54]. En 2018, un rendement de 22,9 % a été atteint en laboratoire par Solar Frontier par des cellules solaires CIGS élaborées par la méthode à deux étapes [2, 55]. Récemment, en 2019, M.Nakamura et al. ont développé une cellule solaire à base de CIGS sans Cd avec un rendement de conversion record de 23,35 % [56].

1.6 Les différentes configurations de la cellule solaire de CIGS

Il existe deux structures de base des cellules solaires simples à base de CIGS en couches minces :

1.6.1 Structure substrate

La structure substrate est illustrée sur la Figure 1.12. Bien que la configuration : Substrat/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/AZO/contact métallique (Ni/Al) soit la plus étudiée, différents matériaux alternatifs, en particulier pour le substrat et la couche tampon ont été testés et étudiés et certains sont même utilisés actuellement par les compagnies de fabrication de ces cellules.

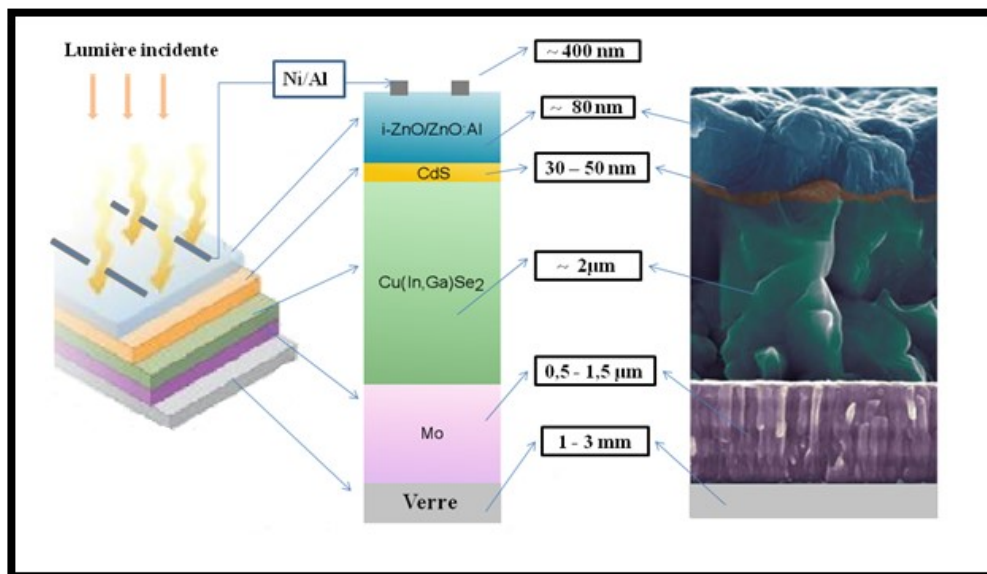


Figure 1.12 : Structure substrate standard d'une cellule solaire à base de CIGS.

La cellule solaire CIGS est un empilement de différentes couches dont les caractéristiques structurales, optiques et électriques sont dictées par le rôle que chacune d'entre elles joue dans le fonctionnement de celle-ci. La présentation de chaque couche est donnée comme suite.

- **Le Substrat :**

C'est une couche de 1 à 3 mm d'épaisseur essentiellement nécessaire à la cellule solaire ou au module. Elle permet de leur donner une stabilité mécanique. Pour un substrat rigide, le verre sodocalcique est fréquemment utilisé dans la fabrication des dispositifs à hauts rendements de conversion. Il est disponible en grandes quantités et à faible coût. Il a un coefficient de dilatation thermique ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) proche de celui du CIGS (compris entre 8 et $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [57,58] permettant une bonne adaptation des couches. Ainsi, lors du dépôt de CIGS à température élevée (généralement comprise entre 550 et $600 \text{ }^\circ\text{C}$) peu de contraintes

thermiques sont générées dans la couche, ce qui diminue le risque de fissuration de celle-ci [59]. En outre, la composition du verre inclus différents oxydes dont le Na_2O , qui est une source d'impuretés alcalines qui diffusent dans la couche de molybdène (Mo) et celle de CIGS durant l'élaboration [60]. Ces impuretés ont des effets bénéfiques. Wei et al. [61] ont trouvé théoriquement qu'en petites quantités, Na forme des défauts substitutionnels avec Cu (Na_{Cu}) et avec In (Na_{In}). Bien que Na_{Cu} ne crée pas de niveaux électriques dans la bande interdite, Na_{In} crée, quant à lui, des niveaux accepteurs qui sont moins profonds que ceux créés par les défauts Cu_{In} . L'effet majeur de Na dans le CIS pauvre en Cu est l'élimination du défaut In_{Cu} . Ceci a pour conséquence l'augmentation de la densité des trous et la diminution de la stabilité du défaut complexe ($2\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) dans la couche absorbante. Le verre sodocalcique a donc de nombreux avantages, cependant des substrats alternatifs doivent être utilisés lorsque des propriétés particulières comme la légèreté ou la flexibilité mécanique sont exigées.

- **Le contact arrière :**

Durant le fonctionnement de la cellule solaire, le contact arrière sert à collecter les porteurs de charges générés dans la couche absorbante puis séparés au niveau de la jonction PN. Cette électrode est généralement une couche de molybdène (Mo) d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5 μm déposée sur le substrat par pulvérisation DC. D'autres matériaux ont aussi été étudiés comme le tungstène, le tantale ou le niobium [62] mais seul le Mo a permis de donner de bons résultats. Outre sa fonction d'électrode, la couche de Mo est utilisée comme réflecteur pour allonger le chemin optique de la lumière dans le CIGS et augmenter ainsi le nombre de photons absorbés [63]. Cette propriété est recherchée en particulier lorsque de faibles épaisseurs d'absorbant sont utilisées, entraînant une absorption incomplète de la lumière dans l'infrarouge [64,65]. Les propriétés recherchées pour le Mo sont :

- Une faible résistance électrique (résistance de couche inférieure à $0,5\Omega/\square$,
- une réflectance dans l'infrarouge typiquement supérieure à 60% pour les longueurs d'ondes supérieures à 800 nm [66], tout en permettant un apport de sodium dans le CIGS en concentration adaptée,
- une bonne adhérence aux interfaces avec le substrat et le CIGS est également nécessaire.
- une perméabilité permettant une bonne diffusion de Na du substrat sodocalcique vers le CIGS.

Durant le dépôt de CIGS sur Mo, une fine couche de MoSe_2 est formée à l'interface. Cette couche est responsable de l'établissement d'un contact ohmique avec le CIGS [66].

- **La couche absorbante :**

L'absorbeur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ possède un gap direct compris entre 1,01 eV (CIS) et 1,68 eV (CGS). Son coefficient d'absorption élevé, de l'ordre de 10^5 cm^{-1} dans la partie visible du spectre de la lumière, lui permet d'absorber la quasi-totalité du spectre AM1.5 avec une épaisseur de seulement 1 à 2 μm , tandis que 200 à 300 μm sont nécessaires dans le cas du silicium cristallin. Sa conductivité σ doit être de l'ordre de $10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$. Selon sa stœchiométrie, le CIGS peut être de type n ou de type p. Cependant, une conductivité de type p est souhaitée pour les cellules solaires. Elle est obtenue lorsque le matériau est pauvre en Cu, c'est-à-dire pour un CGI inférieur à 1 (typiquement 0,8 à 0,9) [67]. La concentration nette en trous (porteurs majoritaires) est de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} cm^{-3} [68–70]. Dans l'état de l'art, les rendements de conversion les plus élevés des cellules solaires CIGS sont obtenus avec des absorbeurs élaborés par des procédés PVD comme la co-évaporation à haute température ($\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$) et le recuit de précurseurs métalliques en présence de sélénium ou de H_2Se (procédé séquentiel) [71]. Dans notre travail, la technique simple et à faible coût, CSVT, a été choisie pour le dépôt des couches absorbantes de CIGS.

- **La couche tampon :**

L'hétérojonction est formée entre l'absorbeur CIGS de type p et une couche de type n (comportant la couche tampon et la couche fenêtre). Les propriétés électroniques de la couche tampon doivent permettre un décalage de bandes adapté aux interfaces absorbeur-couche tampon et couche tampon-couche fenêtre optique, de manière à faciliter le passage des électrons photogénérés tout en limitant le courant de recombinaison [72,73] et participant ainsi, à l'optimisation des performances de la cellule solaire. En plus de sa conductivité de type n, cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- Sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, de l'ordre de $10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ et ce pour éviter les effets de fuites de courant.

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle de l'absorbeur et de la fenêtre optique. Sa valeur doit être large, 2,4 eV, pour minimiser l'absorption de la lumière.

Le matériau le plus utilisé est le CdS déposé par CBD avec une épaisseur comprise entre 30 et 50 nm. Bien que le CdS a permis d'atteindre des rendements élevés [74], il tend néanmoins à être remplacé, en raison de sa toxicité, par des matériaux sans Cd et à gap plus élevé (In_2Se_3 , ZnS, $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$, $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$, $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$) pour minimiser les pertes optiques [75,77].

- **La couche fenêtre :**

La couche fenêtre contient une couche d'oxyde de zinc intrinsèque (i-ZnO) de 50-100 nm de haute résistivité et une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$ ou AZO). L'incorporation de Al à cette dernière lui confère une conductivité de type n. Elle est le plus souvent déposée par pulvérisation cathodique. Son épaisseur est d'environ 400 nm. C'est une couche à double usage : elle sert à la fois de fenêtre optique et d'oxyde transparent conducteur (OTC) qui collecte et transporte les électrons produits vers la charge. Plusieurs effets bénéfiques ont été attribués au film i-ZnO. Il permet d'éviter les court-circuits qui peuvent survenir entre le CIGS et la couche conductrice supérieure en cas de mauvais recouvrement du CIGS par la couche tampon. Il permet également de diminuer les effets liés aux variations de composition de l'absorbeur sur les performances des cellules [78, 79]. Ainsi, avec des largeurs de bande interdite comprises entre 3,30 et 3,50 eV, les couches de i-ZnO et de AZO réduisent les pertes dans l'ultraviolet et les photons incidents sont alors absorbés en majorité par l'absorbeur [80].

- **Le contact avant :**

Ce contact est réalisé sous forme des grilles métalliques dont la forme, définie par un masque ou par lithographie, est optimisée de manière à faciliter le transport latéral des charges électriques tout en minimisant l'ombrage des cellules [81]. Les grilles métalliques sont généralement constituées d'une couche de Ni/Al déposée sur le TCO. Le Ni améliore l'adhérence des grilles et permet d'éviter l'oxydation de l'Al par l'oxygène du TCO.

1.6.1.1 Structure de bandes

Les propriétés des cellules CIGS sont étroitement liées à leur diagramme de bandes d'énergie. Ces cellules sont des hétérostructures ce qui se traduit sur le diagramme de bandes par des variations de la largeur du gap et par une discontinuité des bandes de valence et de conduction au niveau des interfaces. Lorsque l'hétérojonction P-N est réalisée pour former la cellule solaire, il peut exister des discontinuités d'énergies entre la bande de conduction de l'absorbeur (CIGS) et celle de la couche tampon (CdS). Cette discontinuité de bandes peut être définie comme la différence des énergies de conduction entre les deux couches. Suivant la valeur de cette différence, la discontinuité peut être négative (appelée cliff) ou positive (appelée spike). Dans le cas où la différence est négative, des électrons de la couche fenêtre (i-ZnO /AZO) sont injectés vers l'absorbeur (CIGS). En raison du positionnement des bandes, les électrons vont avoir une probabilité relativement élevée de se recombiner avec les défauts présents à l'interface. Cette probabilité est élevée d'une part à cause de la discontinuité énergétique favorable et d'autre part parce que l'interface est l'endroit où la concentration de défauts est la plus importante. Dans le cas contraire, quand la différence est positive, les électrons doivent parcourir une plus grande distance afin de se recombiner avec les défauts d'interface. La probabilité de recombinaison devient alors beaucoup plus faible, et les électrons vont alors diffuser vers l'absorbeur (Figure 1.13).

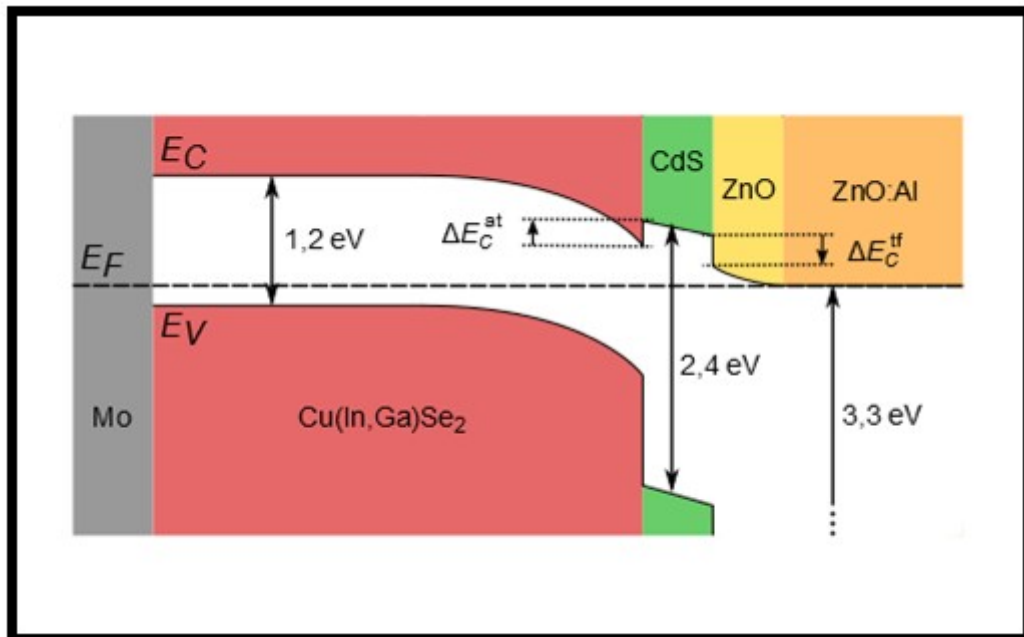


Figure 1.13 : Structure de bandes d'une cellule solaire à base de CIGS [80].

1.6.1.2 Pertes optiques

Les pertes optiques dans les cellules CIGS ont plusieurs origines et peuvent être analysées à partir de mesures du rendement quantique externe (EQE: External Quantum Efficiency) [82,83]. L'EQE est défini pour chaque longueur d'onde lumineuse comme le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents. La Figure 1.14 montre la courbe de l'EQE d'une cellule CIGS ayant un gap de 1.12 eV. Les courbes qui correspondent aux différents mécanismes de pertes optiques et électroniques sont aussi représentées. La réflexion de la lumière à la surface de la cellule et l'ombrage créé par les grilles métalliques diminuent la puissance lumineuse disponible, ce qui se traduit par une baisse constante de l'EQE à toutes les longueurs d'onde. Cette perte est réduite en déposant une couche antireflet sur la surface des cellules et en minimisant l'ombrage des grilles. Aux faibles longueurs d'onde, des photons sont perdus par absorption dans le TCO et le CdS. L'utilisation de matériaux à gaps plus larges peut donc permettre de diminuer ces pertes. Aux grandes longueurs d'ondes, les photons absorbés par les porteurs libres du TCO et les photons d'énergie inférieure au gap du CIGS ne participent pas au photocourant. Les pertes par recombinaison des porteurs photogénérés entrent également en compte dans la diminution de l'EQE.

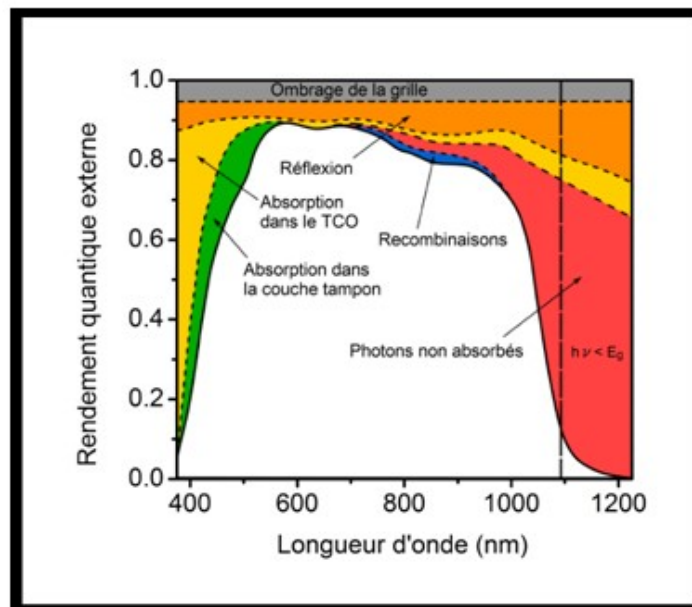


Figure 1.14 : EQE d'une cellule CIGS avec répartition des pertes optiques et électriques. La ligne verticale en pointillés correspond au gap du CIGS [80].

1.6.2 Structure superstrate

La Figure 1.15 montre la structure d'une cellule superstrate à base de CIGS. Elle est constituée des différentes couches suivantes : substrat de verre (SLG)/couche oxyde conductrice et transparente (OTC)/couche (i-ZnO)/absorbeur CIGS/contact arrière. Cette configuration a des avantages par rapport à la configuration substrate classique [84], à savoir :

- Elle permet d'éliminer la couche tampon de CdS, c'est d'abord la fenêtre transparente 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.
- 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 du module par rapport à ceux des cellules de type substrate.
- Elle permet la fabrication d'une structure tandem plus avancée, dans laquelle elle agit comme une cellule supérieure pour la partie courte longueur d'onde du rayonnement solaire.

Un rendement de conversion de 12.8% a été affiché en laboratoire pour une cellule superstrate [85].

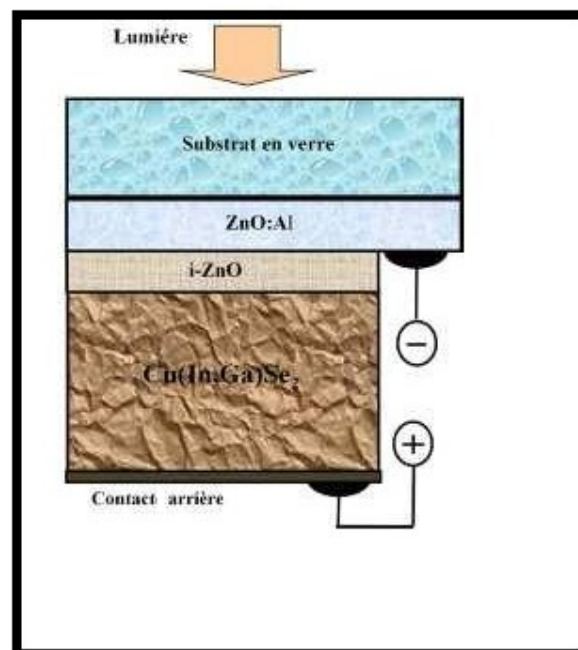


Figure 1.15: Structure de la cellule superstrate à base de CIGS [86].

1.7 Conclusion

Ce chapitre a été organisé en deux parties. Dans la première, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les semiconducteurs chalcopyrites CIGS en tant que matériaux prometteurs pour les applications photovoltaïques, avec une brève description de leurs propriétés structurales, optiques, électroniques et électriques. Ces propriétés qui sont gérées principalement par les concentrations des différents constituants du composé CIGS, notamment les rapports CGI et GGI. Il a été constaté que le CIGS stœchiométrique est obtenu pour un CGI < 1 et que les meilleurs rendements des cellules solaires à base de CIGS sont atteints pour un GGI de 0,3.

La seconde partie a été consacrée aux cellules solaires en couches minces (de deuxième génération) et plus particulièrement aux structures à base de CIGS parmi lesquelles la dite "substrate". Les propriétés des couches constituantes de cette dernière ont été présentées en détails permettant de faire une synthèse sur les différents paramètres à optimiser pour atteindre les meilleures performances de la cellule.

1.8 Références bibliographiques

- [1] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE Conferences & Consulting GmbH, Freiburg, August 2018. www.ise.fraunhofer.de.
- [2] J. L. Wu, Y. Hirai, T. Kato, H. Sugimoto, and V. Bermudez, “New world record efficiency up to 22.9% for $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ thin-film solar cells,” in *7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-7)*, pp.10–15, 2018.
- [3] J. H. Schön, V. Alberts, and E. Bucher, “Structural and optical characterization of polycrystalline CuInSe_2 ,” *Thin Solid Films*, vol. 301, no.1–2, pp.115–121, 1997.
- [4] M. Boustani, K. el assali, T. Bekkay, E. Ech-Chamikh, A. Outzourhit, A. Khiara and L. Dreesen, “*SemicondSciTechnol*,” vol. 12, pp.1658–1661, 1997.
- [5] J. L. Xu, X. F. Yao, and J. Y. Feng, “The influence of the vacuum annealing process on electrodeposited CuInSe_2 films,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 73, no.2, pp.203–208, 2002.
- [6] F. Y. Shen, W. Que, L. Cheng, and Y. W. Huang, “Preparation and Characterization of CuInSe_2 Thin Films Derived by Electrodeposition Process for Solar Cells,” *Ferroelectrics*, vol. 402, no.1, pp.102–109, 2010.
- [7] J. H. Schön and E. Bucher, “Comparison of point defects in CuInSe_2 and CuGaSe_2 single crystals,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 57, no.3, pp.229–237, 1999.
- [8] A. Bouloufa, K. Djessas, and D. Todorovic, “Structural and optical properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ grown by close-spaced vapor transport technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process*, vol. 12, no. 1–2, pp. 82–87, 2009.
- [9] K.G. Deepa, R. Jayakrishnan, K.P. Vijayakumar, C. SudhaKantha, and V. Ganesan, “Sub-micrometer thick CuInSe_2 films for solar cells using sequential elemental evaporation,” *Sol. Energy*, vol. 83, pp. 964–968, 2009.
- [10] K.R.Murali, C.Vinothini, and K. Srinivasan, “Characteristics of pulse plated copper indium telluride films,” *Mater.Sci.in semiconductor processing*, vol. 15, no. 2, pp. 194–198, 2012.
- [11] M. Yamaguchi, “Radiation resistance of compound semiconductor solar cells,” *J.Appl. Phys*, vol. 78, no. 3, pp. 1476–1480, 1995.
- [12] R. Díaz, T. Martín, J. M. Merino, M. León, J. L. Martín de Vidales, and F. Rueda, “Composition effects on structural and optical infrared properties of $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$,” *J. Appl. Phys*, vol. 88, no. 4, pp.1776–1783, 2000.

- [13] A. N. Tiwari, M. Krejci, F. J. Haug, and H. Zogg, “12.8% efficiency Cu (In,Ga) Se_2 solar cell on a flexible polymer sheet,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 7, no. 5, pp.393–397, 1999.
- [14] A. Luque, and S. Hegedus, “*Handbook of photovoltaic science and engineering*,” John Wiley & Sons, 2011.
- [15] L. Vegard, “Recent results of north light investigations and the nature of the cosmic electric rays,” *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 42, no. 247, pp.47–87, 1921.
- [16] F.A. Kroger, “The chemistry of imperfect crystals.” *Imperfection. Chemistry of Crystalline Solids*, vol. 2, pp.14, 1974.
- [17] S. Massaccesi, S. Sanchez, and J. Vedel, “Electrodeposition of indium selenide In_2Se_3 ,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 412, no. 1–2, pp. 95–101, 1996.
- [18] J. A. Groenink and P. H. Janse, “A generalized approach to the defect chemistry of ternary compounds,” *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 110, no. 1, pp.17–28, 1978.
- [19] A. Bouloufa, “Etude et caractérisation des semiconducteurs ternaires et quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par spectroscopie photoacoustique”, Thèse de doctorat, Université de Sétif-1, 2007.
- [20] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, “Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 21, pp. 4059, 1997.
- [21] S. B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, “Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 16, pp.9642, 1998.
- [22] M. D. Archer and M. A. Green, “*Clean electricity from photovoltaics*,” vol. 1, 2001.
- [23] P. Jackson *et al*, “New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se_2 thin-film solar cells beyond 20%,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 7, pp.894–897, 2011.
- [24] M. Powalla *et al*, “High-efficiency Cu(In,Ga) Se_2 cells and modules,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 119, pp.51–58, 2013.
- [25] P. Jackson *et al*, “Properties of Cu(In,Ga) Se_2 solar cells with new record efficiencies up to 21.7%,” *Phys. Status Solidi RRL–Rapid Res. Lett.*, vol. 9, no.1, pp.28–31, 2015.
- [26] P. Szaniawski, P. Salomé, V. Fjällström, T. Törndahl, U. Zimmermann, and M. Edoff, “Influence of varying Cu content on growth and performance of Ga-graded Cu(In,Ga) Se_2 solar cells,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 6, pp. 1775–1782, 2015.
- [27] H. Neumann, and R. D. Tomlinson, “Relation between electrical properties and composition in CuInSe_2 single crystals,” *Sol. Cells.*, vol. 28, no.4, pp. 301–313, 1990.

- [28] T.P. Hsieh, C.C. Chuang, C.S. Wu, J.C. Chang, J.W. Guo, and W. C. Chen, “Effects of residual copper selenide on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells,” *Solid-State Electron*, vol. 56, no. 1, pp. 175–178, 2011.
- [29] C. Roger, “Developpement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques,” thèse de doctorat, Grenoble, 2013.
- [30] H. Neumann, W. Hörig, E. Reccius, W. Möller, and G. Kühn, “Temperature dependence of the fundamental absorption edge in CuGaSe_2 ,” *Solid State Commun*, vol. 27, no. 4, pp. 449–451, 1978.
- [31] J. I. Pankove, L. Tomasetta, and B. F. Williams, “Identification of Auger electrons in GaAs,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, no. 1, pp.29, 1971.
- [32] S. H. Wei and A. Zunger, “Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 6, pp. 3846–3856, 1995.
- [33] S. H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, “Effects of Ga addition to CuInSe_2 on its electronic, structural, and defect properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 24, pp. 3199–3201, 1998.
- [34] J.B. Stanbery, “Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices,” *Critical reviews in solid state and materials sciences*, vol. 27, no. 2, pp. 73–117, 2002.
- [35] M. V. Yakushev *et al*, “Influence of growth conditions on the structural quality of $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ and CuInSe_2 thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 451, pp. 133–136, 2004.
- [36] M. A. Contreras, M. J. Romero, and R. Noufi, “Characterization of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ materials used in record performance solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 511, pp. 51–54, 2006.
- [37] J. E. Jaffe and A. Zunger, “Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 4, pp. 1882, 1984.
- [38] R. H. Bube and R. H. Bube, “Photovoltaic materials,” 1998.
- [39] H. Neumann, “Influence of intrinsic defects on the electrical properties of AIBIIC compounds,” *Cryst. Res. Technol*, vol. 18, no. 4, pp. 483–490, 1983.
- [40] A. Urbaniak, and M. Igalson, “Relaxation of light induced metastabilities in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ with different Ga content,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2231–2234, 2009.
- [41] S. Lany, and A. Zunger, “Light-and bias-induced metastabilities in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ based solar cells caused by the $(V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}})$ vacancy complex,” *J. Appl. Phys*, vol. 100, no. 11, pp. 113725, 2006.

- [42] S. Lany and A. Zunger, "Intrinsic DX Centers in Ternary Chalcopyrite Semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 1, pp. 016401, 2008.
- [43] A. Urbaniak and M. Igalson, "Relaxation of light induced metastabilities in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ with different Ga content," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2231–2234, 2009.
- [44] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, and S. Lany, "The electronic structure of chalcopyrites—bands, point defects and grain boundaries," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 18, no. 6, pp. 390–410, 2010.
- [45] W. N. Shafarman, and L. Stolt. "Handbook of photovoltaic science and engineering, chapter $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells." pp. 567-616, 2003.
- [46] L. J. Simpson et al., "Process Control Advancements for Flexible CIGS PV Module manufacturing." *NCPV and Solar Program Review Meeting*. pp. 604–609, 2003.
- [47] G. Jensen, *et al.* "Back Contact Cracking During Fabrication of CIGS Solar Cells on Polyimide Substrates." *NCPV and Solar Program Review Meeting*. pp. 877, 2003.
- [48] R. Birkmire, E. Eser, S. Fields, and W. Shafarman, "Cu(InGa)Se₂ solar cells on a flexible polymer web," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 13, no. 2, pp. 141–148, 2005.
- [49] L. A. Barinova, "Analysis of Energy Consumption and Payback Time of PV Systems," *Russ. Internet J. Electr. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 62–67, 2016.
- [50] M. S. Keshner, R. Arya, "Study of Potential Cost Reductions Resulting from Super-Large-Scale Manufacturing of PV Modules: Final Subcontract Report, 7 August 2003–30 September 2004," National Renewable Energy Lab, Golden, CO (US), 2004.
- [51] J. R. Tuttle *et al.*, "Accelerated publication 17.1% efficient $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -based thin-film solar cell," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 3, no. 4, pp. 235–238, 1995.
- [52] M. A. Contreras *et al.*, "Progress toward 20% efficiency in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ polycrystalline thin-film solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 7, no. 4, pp. 311–316, 1999.
- [53] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, *et al.*, "Characterization of 19.9% efficient CIGS absorbers," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC'08. 33rd IEEE*, pp. 1-6, 2008.
- [54] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, "Effects of heavy alkali elements in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6%," *Phys. Status Solidi RRL—Rapid Res. Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 583–586, 2016.
- [55] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, 2018.

- [56] M. Nakamura *et al.*, “Cd-Free $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%,” *IEEE journal of photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1863–1867, 2019.
- [57] A. Hultqvist *et al.*, “Performance of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells using nominally alkali free glass substrates with varying coefficient of thermal expansion,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 9, pp. 094501, 2013.
- [58] P. Reinhard *et al.*, “Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules,” in *2012 IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) PART 2*, pp. 1–9, 2012.
- [59] F. Kessler and D. Rudmann, “Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules,” *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 685–695, 2004.
- [60] J. Hedström *et al.*, “ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}/\text{sub2}/\text{thin}$ film solar cells with improved performance,” in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists*, pp. 364–371, 1993.
- [61] S. H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, “Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe_2 ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 10, pp. 7214–7218, 1999.
- [62] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, “Alternative back contact materials for thin film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 431, pp. 387–391, 2003.
- [63] J. Malmström, S. Schleussner, and L. Stolt, “Enhanced back reflectance and quantum efficiency in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells with a ZrN back reflector,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 13, pp. 2634–2636, 2004.
- [64] S. Yang *et al.*, “Band gap optimization of submicron-thick $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells,” *Prog. Photovolt. Res. Appl*, vol. 23, no. 9, pp. 1157–1163, 2015.
- [65] O. Lundberg, M. Bodegaard, J. Malmström, and L. Stolt, “Influence of the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thickness and Ga grading on solar cell performance,” *Prog. Photovolt. Res. Appl*, vol. 11, no. 2, pp. 77–88, 2003.
- [66] P. Bommersbach *et al.*, “Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film properties and related solar cell,” *Prog. Photovolt. Res. Appl*, vol. 21, no. 3, pp. 332–343, 2013.
- [67] S.-H. Han, A. M. Hermann, F. S. Hasoon, H. A. Al-Thani, and D. H. Levi, “Effect of Cu deficiency on the optical properties and electronic structure of CuInSe_2 and $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ determined by spectroscopic ellipsometry,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 4, pp. 576–578, 2004.
- [68] S. R. Kodigala, “ $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ and $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ Thin Film Solar Cells,” in *Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, vol. 35, pp. 505–679, 2010.

- [69] T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo, et A. Kunioka, "Effects of sodium on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based thin films and solar cells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 2R, pp. 732, 1997.
- [70] P. Szaniawski, P. Salomé, V. Fjällström, T. Törndahl, U. Zimmermann, and M. Edoff, "Influence of varying Cu content on growth and performance of Ga-graded $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 6, pp. 1775–1782, 2015.
- [71] A. Urbaniak *et al.*, "Effects of Na incorporation on electrical properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based photovoltaic devices on polyimide substrates," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 128, pp. 52–56, 2014.
- [72] U. Rau, and H.W. Schock, "Electronic properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges," *Appl. Phys. A*, vol. 69, no. 2, pp.131–147, 1999.
- [73] U. Rau, and M. Schmidt, "Electronic properties of $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells—aspects of heterojunction formation," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 141–146, 2001.
- [74] N. Naghavi *et al.*, "Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ based thin film photovoltaics: present status and current developments," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 18, no. 6, pp. 411–433, 2010.
- [75] T. M. Friedlmeier *et al.*, "Improved photocurrent in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells: From 20.8% to 21.7% efficiency," in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pp. 1–3, 2015
- [76] D. Schmid, M. Ruckh, and H. W. Schock, "A comprehensive characterization of the interfaces in $\text{Mo}/\text{CIS}/\text{CdS}/\text{ZnO}$ solar cell structures," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 41, pp. 281–294, 1996.
- [77] G. B. Turner, R. J. Schwartz, and J. L. Gray, "Band discontinuity and bulk vs. interface recombination in $\text{CdS}/\text{CuInSe}/\text{sub 2}/\text{solar cells}$," in *Conference Record of the Twentieth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1457–1460, 1988.
- [78] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla, "Buffer layers in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells and modules," *Thin Solid Films*, vol. 480, pp. 99–109, 2005.
- [79] U. Rau, P. O. Grabitz, and J. H. Werner, "Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 24, pp. 6010–6012, 2004.
- [80] A. Gerthoffer, "Propriétés mécaniques des cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats en verre ultra-fin," Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2016.

- [81] D. L. Meier and D. K. Schroder, "Contact resistance: Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 647–653, 1984.
- [82] S. S. Hegedus, and W. N. Shafarman, "Thin-film solar cells: device measurements and analysis," *Prog. Photovolt. Res. Appl*, vol. 12, no. 2–3, pp. 155–176, 2004.
- [83] S. Merdes *et al*, "Current transport in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ based solar cells with high open circuit voltage-bulk vs. interface," *MRS Online Proc. Libr. Arch*, vol. 1165, 2009.
- [84] S. Ikeda, R. Kamai, S. M. Lee, T. Yagi, T. Harada, and M. Matsumura, "A superstrate solar cell based on $\text{In}_2(\text{Se,S})_3$ and $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ thin films fabricated by electrodeposition combined with annealing," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1446–1451, 2011.
- [85] T. Nakada *et al*, "Novel device structure for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts." *Solar energy*, vol. 77, no. 6, pp. 739-747, 2004.
- [86] I. Bouchama, "Contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ", Thèse de doctorat, Université de Sétif (2012).

Chapitre 2

Techniques de dépôt et de caractérisation des couches minces de CIGS

2.1 Introduction

Plusieurs techniques sont utilisées pour le dépôt des couches minces semiconductrices. Il y a les techniques physiques et les techniques chimiques avec ou sans vide. Pour déterminer la méthode la plus avantageuse dans la fabrication des cellules solaires, les deux critères qui sont le coût et le respect de l'environnement s'avèrent primordiales. Dans ce contexte, la première partie de ce chapitre est dédiée aux techniques utilisées pour la croissance de couches minces de divers matériaux, en général et de composés chalcopyrites, en particulier. Comme ces méthodes visent le contrôle de la stœchiométrie, de l'épaisseur et de la structure atomique des couches formées, leur caractérisation sous toutes ses formes est primordiale. La deuxième partie est donc un exposé des diverses techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

2.2 Les techniques de dépôt de couches minces

Le dépôt de couche mince désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une couche mince ou un film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. Dans le domaine PV, certaines techniques permettent d'atteindre de hauts rendements de conversion optique en laboratoire, mais le coût élevé du procédé et sa mise en œuvre complexe limitent leur développement à grande échelle. Par contre, d'autres techniques conduisent à des rendements de conversion plus faibles par des procédés à faibles coûts qui sont facilement transposables à l'échelle industrielle. D'autre part, les propriétés structurales, optiques et électriques dépendent de la composition de la couche mince. Ces propriétés sont fortement reliées aux conditions de croissance. Le choix du procédé de dépôt est donc primordial pour obtenir des composés qui permettent d'atteindre de très hauts rendements. Plusieurs techniques de dépôt sont aujourd'hui utilisées pour la croissance de la couche active de CIGS. Ces techniques se répartissent en deux grandes catégories, selon que le processus est essentiellement physique ou chimique (Figure 2.1).

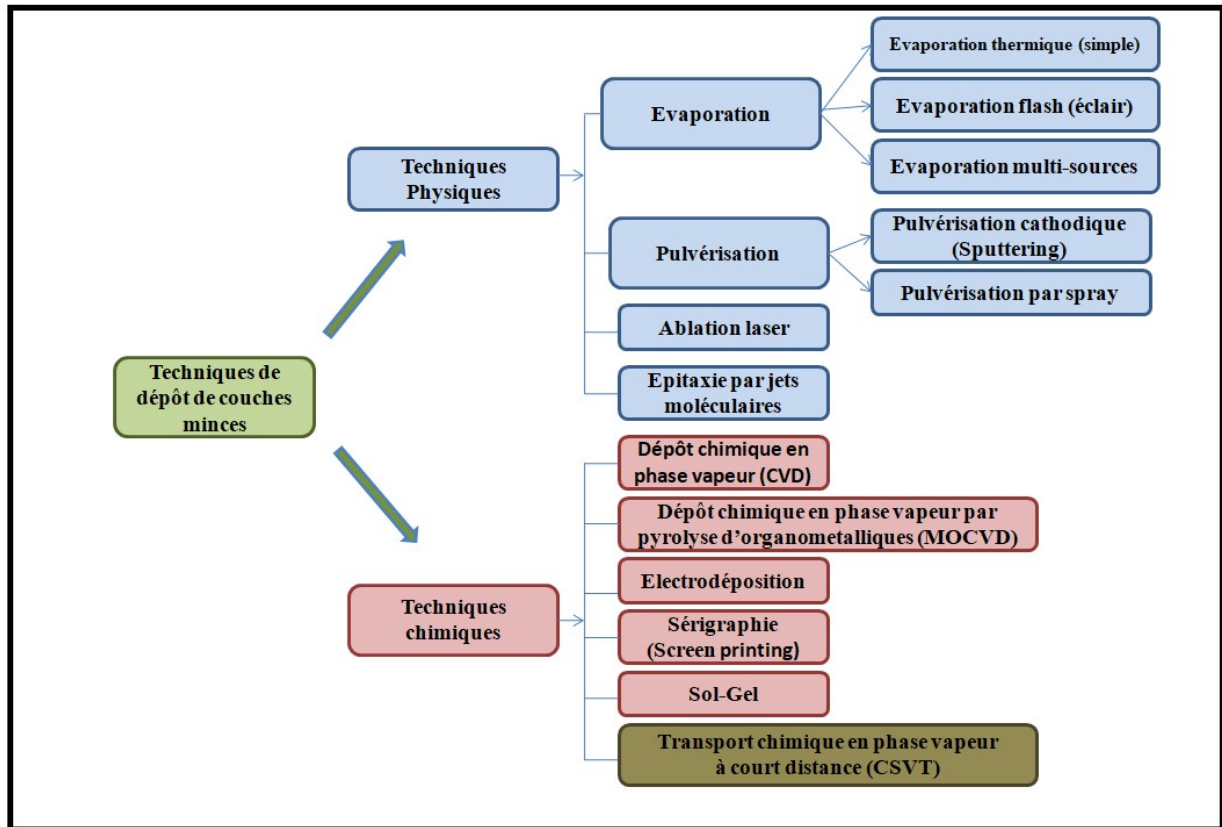


Figure 2.1 : Classification des techniques de dépôt de couches minces.

2.2.1 Processus physiques

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser les vapeurs du matériau à croître pour réaliser un film mince sur un substrat quelconque. Ces procédés regroupent principalement : l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche mince. On peut distinguer les trois étapes suivantes:

- ✓ la création de la ou les 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.

2.2.1.1 Evaporation

L'évaporation est un passage progressif de l'état liquide à l'état gazeux. Dans le domaine du micro-usinage, l'évaporation consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer en le chauffant à haute température. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} mbar). Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'au substrat. Il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive.

Dans l'évaporation, le chauffage s'effectue par différentes méthodes, on cite:

- Le chauffage résistif : évaporation par effet Joule, évaporation thermique.
- Le chauffage par faisceau d'électron : bombardement électronique, pulvérisation cathodique.
- Le chauffage par faisceau laser : évaporation par ablation laser.

A. Evaporation thermique

Le matériau source à déposer est placé dans un creuset chauffé radialement par un filament électrique (Figure 2.2). Le creuset doit supporter des hautes températures sans changer de phase, car il ne doit pas s'évaporer en même temps que le matériau ou former un alliage avec lui. Le substrat est placé au-dessus de la source, à une dizaine de centimètres, sur un support rotatif afin d'assurer un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse qui dépend aussi de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. En effet, un vide poussé favorise un libre parcours moyen très court des particules évaporées en raison du nombre limité d'interactions. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Dans le domaine photovoltaïque, cette méthode a été utilisée pour le dépôt de couches minces de CIS [1], de FeS_2 [2], SnS et CdS [3] et $(\text{Ag,Cu})(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [4].

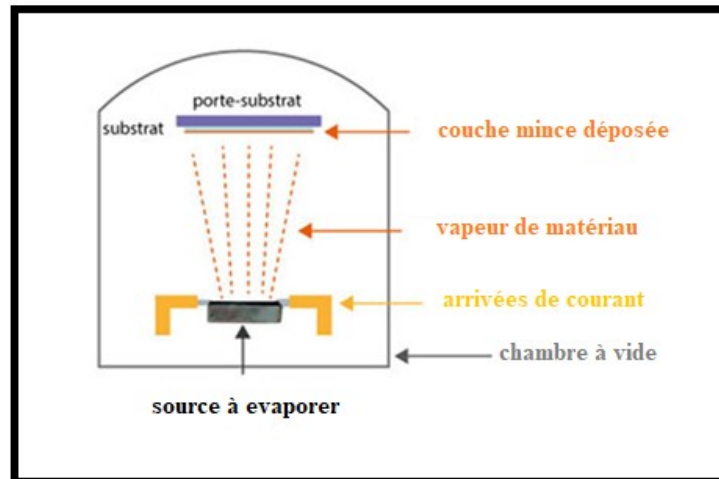


Figure 2.2 : Schéma simplifié d'un évaporateur thermique.

B. L'évaporation multi-sources (co-évaporation)

L'évaporation multi-sources sert à former certains alliages de métaux. Les différents constituants sont placés dans des creusets séparés. Si l'évaporation est simultanée, on parle de co-évaporation et si elle est alternative, c'est d'un dépôt séquentiel.

Cette technique appliquée pour le dépôt de couches minces de CIGS a permis d'atteindre des rendements de conversion de la cellule PV au-delà de 22% [5]. Les quatre constituants du composé sont simultanément évaporés à partir de sources élémentaires (Figure 2.3). Les températures typiques des sources sont : de 1300 à 1400 °C pour Cu, 950 à 1050 °C pour In, 1150 à 1250 °C pour Ga et de 250 à 300 °C pour Se. Le substrat est chauffé à des températures variant de 450 à 550 °C. Cu, In et Ga ont des coefficients d'adhérence proches de l'unité alors que celui de Se est plus faible et sa pression de vapeur est plus grande, c'est pourquoi il doit être évaporé en excès.

Différentes séquences d'évaporation caractérisées par différents taux d'évaporation et de températures de substrat ont été développées par divers groupes de recherche et entreprises. Les trois plus importantes sont : le processus à une étape, le processus à deux étapes ou Boeing et celui à trois étapes.

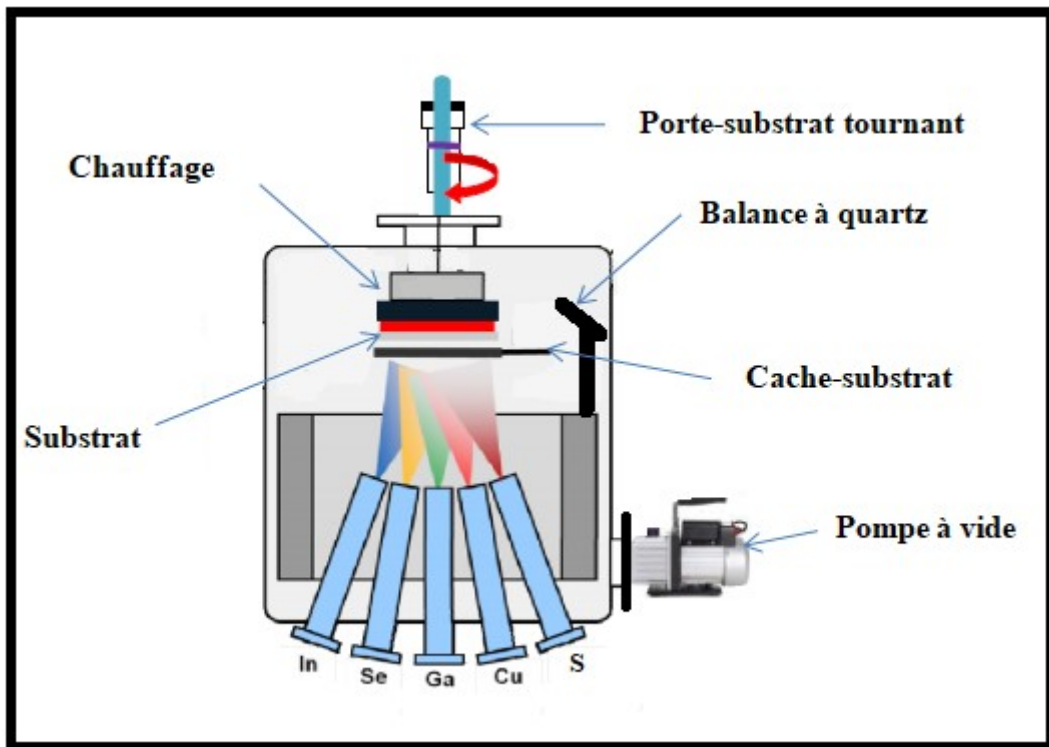


Figure 2.3 : Schéma du réacteur pour la co-évaporation de couches minces de GIGS.

i) Processus : Une étape

C'est le processus le plus simple. Il a été proposé par Schafarman et al. [6]. Comme le montre la figure 2.4, Cu, In, Ga et Se sont déposés à des taux constants et à une température de substrat constante durant tout le dépôt. Pour des rendements de cellule élevés, les taux d'évaporation sont fixés à des valeurs qui donnent un composé final légèrement pauvre en Cu ($CGI \approx 0.85$) et une concentration en Ga ($GGI \approx 0.35$). Les couches CIGS élaborées par cette méthode ont une structure de grains colonnaire avec une taille de grain de l'ordre de 100 nm et des rendements de conversion supérieurs à 15,9 % ont été obtenus [6].

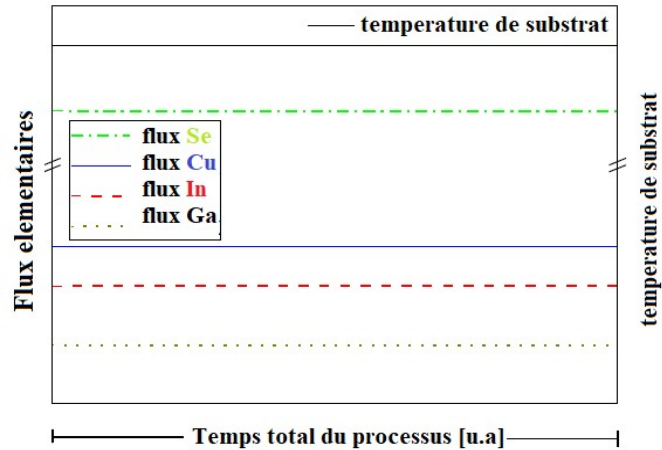


Figure 2.4 : Profil d'évaporation de couches minces de CIGS en une étape [7].
Températures de substrat typiques : 500 – 550 °C.

ii) Processus : Boeing

Le processus Boeing a été proposé par Mickelsen et al. [8]. Il est constitué de deux étapes, durant la première, Cu, In, Ga et Se sont évaporés sous des conditions riches en Cu comme le montre la figure 2.5. A la fin de cette étape, la couche mince est riche en Cu ($CGI > 1$). Par la suite, le taux de dépôt de Cu diminue tandis que celui du groupe III augmente donnant une couche absorbante finale pauvre en Cu ($CGI \approx 0,85$). La condition de dépôt riche en Cu à la fin de la première étape (t_1) conduit à une augmentation de la taille des grains de la couche finale en comparaison avec le processus à une étape. Avec cette technique des rendements de 17,1 % ont été obtenus [9].

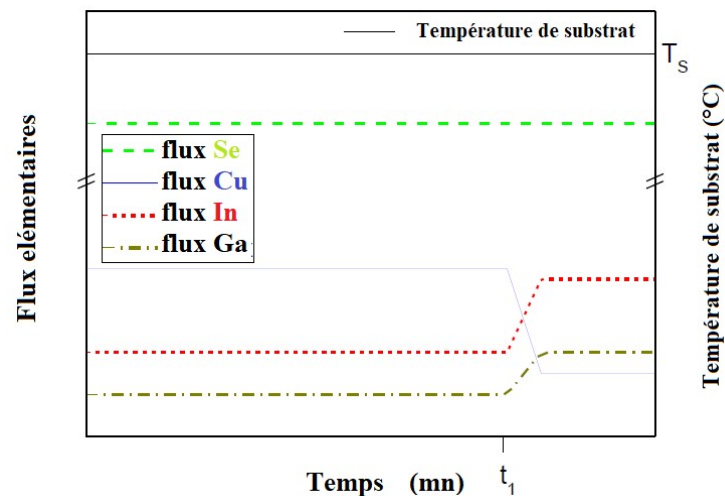


Figure 2.5 : Profil d'évaporation de couches minces de CIGS par le processus Boeing [7].
Températures de substrat typiques : 500 °C – 550 °C

iii) Processus : Trois étapes

Ce processus a été optimisé en premier dans les années 1990 par le laboratoire national de l'énergie renouvelable (NREL) et des rendements supérieurs à 20 % ont été atteints [5, 10-12]. Le processus se fait en trois étapes (Figure 2.6). Durant la première, In, Ga et Se sont évaporés simultanément à une température de substrat typiquement de 350 à 450°C formant ainsi un précurseur $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. Au début de la deuxième étape, la température du substrat est élevée à une valeur entre 500 °C et 550 °C et seuls Se et Cu sont évaporés, ce qui enrichi la couche précurseur en Cu. A la fin de cette étape la couche atteint le régime riche en Cu ($\text{CGI} > 1$) permettant la formation du CIGS via une phase Cu_{2-x}Se qui commence à croître à la surface. Pendant l'étape trois, le substrat est maintenue à la même température et In, Ga et Se sont évaporés dans le but d'atteindre une composition pauvre en cuivre ($\text{CGI} \approx 0,85$) et ce en éliminant la phase Cu_{2-x}Se .

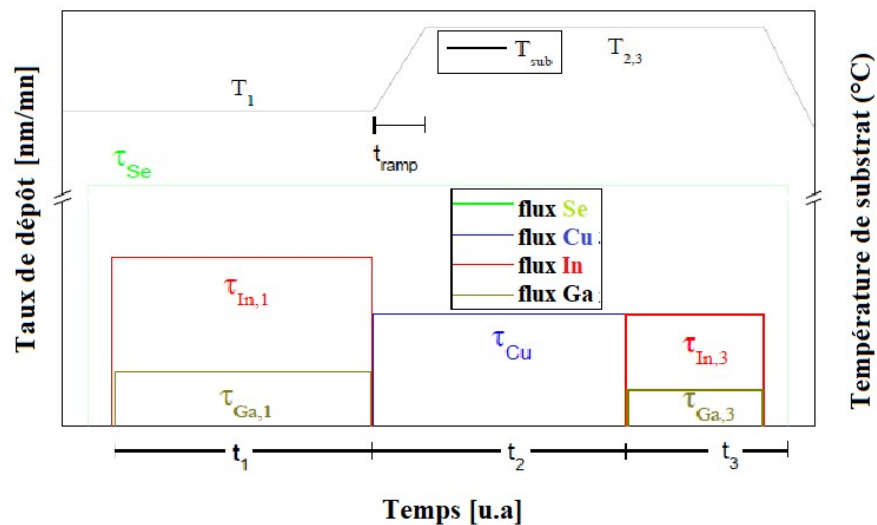


Figure 2.6 : Profil de dépôt de couches minces de CIGS par co-évaporation 3 étapes [7].

Températures de substrat typiques: étape 1, 350-450 °C et 500 – 550 °C durant les étapes 2 et 3.

Pour réaliser des dépôts de CIGS par co-évaporation, et spécialement avec le processus trois étapes, un nouveau réacteur a été mis en place par C. Roger [13] (Figure 2.7). La géométrie globale de l'équipement, qui est une chambre de dépôt Alliance Concept EVA450, et les sources sont conçus pour pouvoir réaliser des dépôts de CIGS homogènes sur une surface de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Le vide secondaire nécessaire (vide limite d'environ 7×10^{-8} mbar) est assuré par une pompe turbo-moléculaire. Un four à lampes RTP (Rapid Thermal

Process) (Annealsys) placé en haut de la chambre et séparé de celle-ci par un hublot, sert à chauffer l'échantillon. La température du substrat est contrôlée par un thermocouple placé en contact direct sur celui-ci. Les sources d'évaporation thermiques (RIBER) contiennent des creusets cylindriques en nitrure de bore pyrolytique (PBN) remplis avec les différents constituants (pureté 99.999%). Chacune d'elles est équipée d'un cache (obturateur) permettant de contrôler précisément l'évaporation des éléments. Les températures typiques d'évaporation utilisées (mesurées par un thermocouple en contact avec le creuset) sont de 280 °C pour le Se, 1450 °C pour le Cu, 1120 °C pour l'In et 1170 °C pour le Ga.

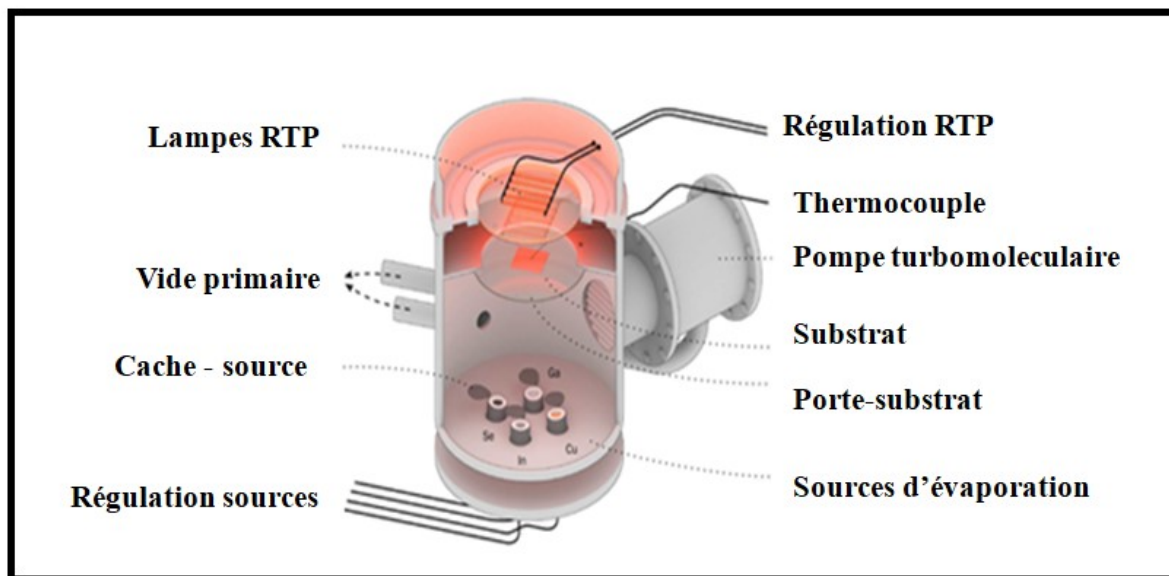


Figure 2.7 : Schéma de la chambre d'évaporation sous vide (Alliance Concept EVA450) utilisée pour le dépôt du CIGS [13].

C. Evaporation flash

Cette technique est une variante de l'évaporation par effet joule. Le creuset vide préalablement chauffé et alimenté à travers un entonnoir à partir d'un vibreur électromagnétique contenant le matériau à déposer sous forme de poudre fine (Figure 2.8). L'évaporation flash présente l'inconvénient de perte de la matière première à cause de

l'éjection de la poudre hors du creuset. La technique a été utilisée pour la croissance de films minces de CIS, CGS et CIGS [14-16].

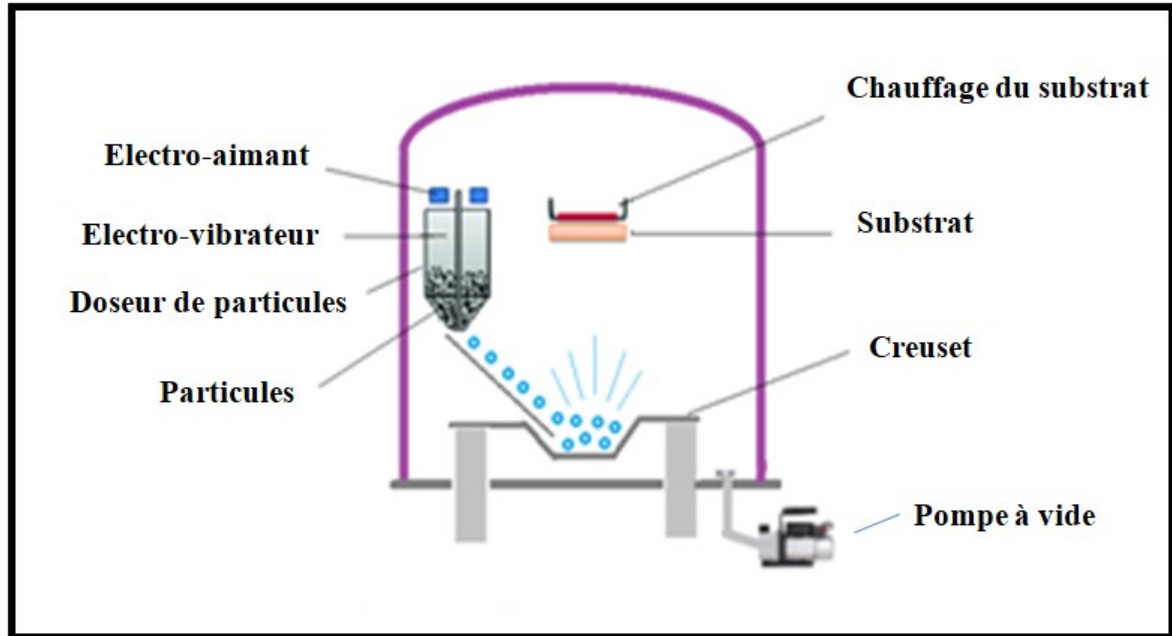


Figure 2.8 : Schéma de principe du réacteur de l'évaporation flash.

2.2.1.2 Pulvérisation

Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface d'une cible solide par un faisceau de particules neutres ou chargées. Ceci conduit à l'éjection de constituants de la cible sous forme d'atomes, d'ions et d'agrégats neutres ou chargés qui vont se déposer sur le substrat et former ainsi la couche mince.

A. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

La pulvérisation cathodique (Figure 2.9) communément appelée "sputtering" en anglais, a été largement utilisée par les chercheurs pour déposer des couches minces de bonne qualité, de métaux et de céramique. Elle est l'une des techniques les plus appropriées pour l'élaboration de couches minces sur de grandes surfaces. Ce procédé s'appuie sur la création d'un plasma froid entre deux électrodes placées dans une atmosphère raréfiée à base d'un gaz généralement neutre tel que l'argon. La cible (cathode) constituée du matériau à déposer est bombardée par les ions d'argon pour en arracher des atomes qui viennent se condenser sur un

substrat (anode) situé en face de celle-ci. Il existe aussi la pulvérisation cathodique réactive où l'atmosphère du plasma est réactive par introduction d'un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 . Les dépôts s'effectuent sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} Pa et peuvent se faire à température ambiante ou à des températures plus élevées. L'obtention d'une couche mince compacte nécessite de travailler à de faibles pressions qui permettent de ralentir la vitesse de dépôt. Cependant, cette dernière peut être augmentée par application d'un champ magnétique qui permet de piéger les ions du plasma près de la cible. Cette technique est appelée : "pulvérisation cathodique magnétron" ou "magnétron sputtering" en anglais. Selon la nature de la cible, il peut être préférable de travailler en courant alternatif radiofréquence (RF-sputtering) ou en courant continu (DC-sputtering). Cette technique a servi au dépôt de couches minces de matériaux composés tels que le $Cu(In,Ga)Se_2$ [17] et le $AgInSe_2$ [18].

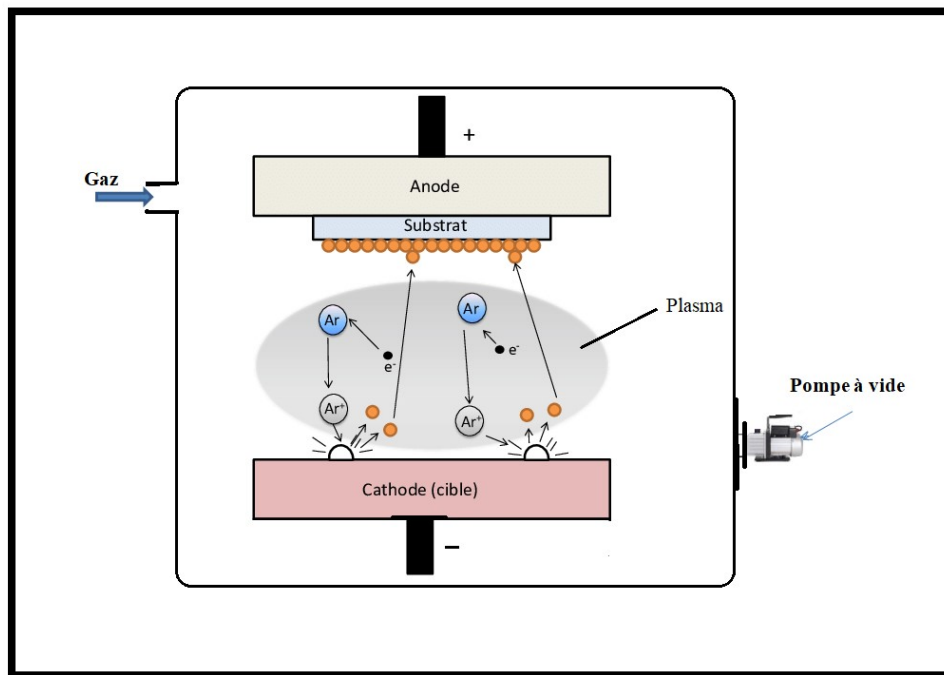


Figure 2.9 : Schéma du réacteur de la pulvérisation cathodique.

B. Pulvérisation par spray

La pulvérisation par spray a été introduite par Chamberlin et Skarman [19] en 1966 pour le dépôt de couches minces de CdS pour des applications PV. Depuis lors le processus a été utilisé pour le dépôt de divers matériaux comme : SnO_x [20], ITO [21],

ZnO [22] et d'autres. La croissance de la couche mince se fait suivant les 3 étapes suivantes:

- 1- Atomisation du précurseur en solution,
- 2- Le transport aérosol des gouttelettes,
- 3- Evaporation des gouttelettes, leur étalement sur le substrat, séchage et décomposition du sel précurseur pour amorcer la croissance du film.

Des films minces de CIS, CGS et de CIGS ont été aussi élaborés par cette technique [23]. Ils sont préparés à partir de solutions acides aqueuses ou de solutions aqueuses éthanoïques CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 . Ces solutions sont ensuite pulvérisées sur un substrat préchauffé à une température constante de 350 °C à 400 °C (Figure 2.10). Les films obtenus subissent ensuite un recuit à des températures allant de 450 °C à 500 °C dans divers environnements tels que le H_2 , H_2Se . Malgré que cette technique est simple, peu coûteuse, ne nécessite pas de vide et que les substrats de géométries complexes peuvent être revêtus, les rendements obtenus sont médiocres par rapport à ceux atteints par les autres techniques.

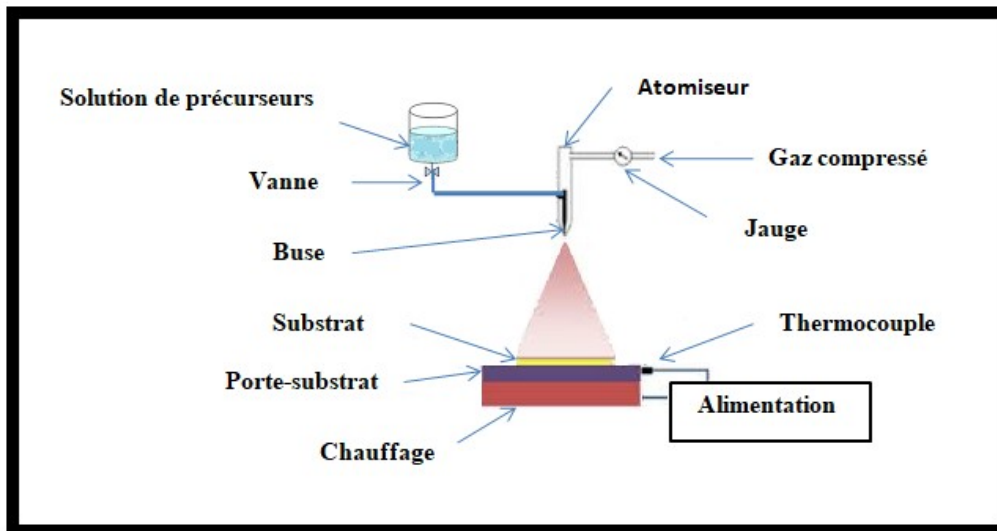


Figure 2.10: Schéma de principe de la pulvérisation par spray.

2.2.1.3 Ablation laser

Le dépôt par ablation laser pulsé (ou pulsed laser deposition (PLD) en anglais) est une technique physique de dépôt de couches minces (Figure 2.11). Un faisceau laser à impulsion nano-, pico- ou femto-seconde, de très forte intensité (10^8 à 10^{15} W/cm²) est dirigé sur le

matériau à déposer (cible). Une éjection de matière est engendrée à l'impact du faisceau. Il se forme alors un « panache plasma ». Il est constitué d'espèces (atomes, molécules, agrégats, etc.) partiellement ionisées. Ce panache va transporter les espèces provenant de la cible vers un substrat placé en face de cette dernière. La cible et le substrat sont placés dans une enceinte sous atmosphère contrôlée. Les dépôts peuvent être réalisés sous vide poussé ou bien sous une pression de gaz réactif ou inerte. Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus dépendent des propriétés de la cible irradiée, des conditions d'irradiation (densité d'énergie, longueur d'onde et durée de l'impulsion laser), de la température du substrat ainsi que de la nature et de la pression du gaz ambiant. Des films minces de CIS et CIGS ont été déposés par Leveska et al. [24]. La composition de la cible a été largement maintenue dans les couches déposées à une température de substrat inférieure à 450 °C. Chen et al. [25] ont utilisé cette méthode pour faire croître des couches de CIGS riche en Na sur des substrats de polymère à des températures inférieures à 300 °C.

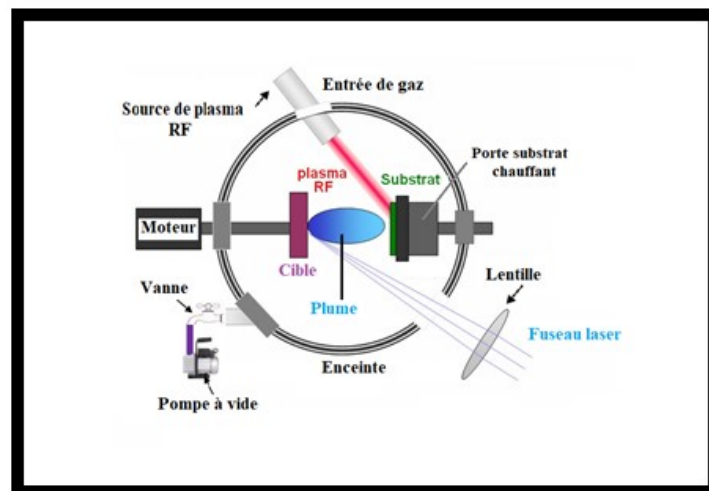


Figure 2.11 : Schéma de principe de la technique de dépôt par Ablation laser.

2.2.1.4 Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE : Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat monocristallin préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiée dans une chambre sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-10} Torr (Figure 2.12). Elle permet de faire croître des couches nanostructurées à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. Les flux

atomiques des sources à évaporer sont dirigés simultanément de façon symétrique vers le substrat où ils se condensent. Ce processus a été utilisé pour la croissance de films minces de CIS [26], de CuIn_3Te_5 [27] ainsi que des couches de CIGS [28]. Cependant, bien que cette méthode présente des avantages très intéressants, son système sophistiqué et son coût élevé freinent son développement industriel.

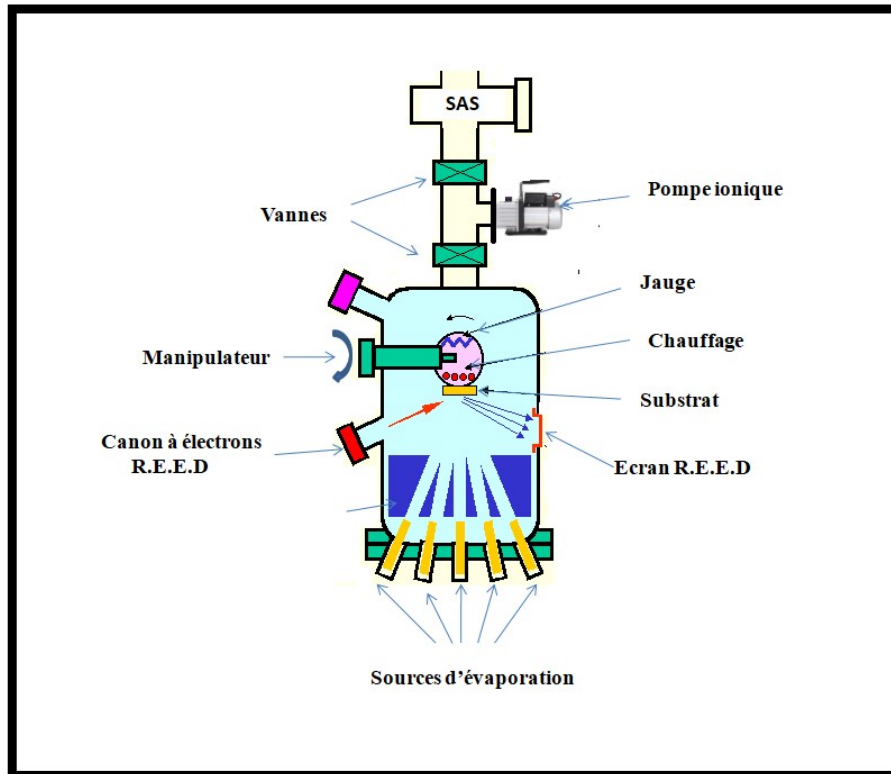


Figure 2.12 : Schéma de principe de la technique de dépôt Epitaxie par jets moléculaires.

2.2.2 Processus chimiques

Alors que dans le processus physique la couche mince est obtenue par une condensation de la phase vapeur du matériau, dans le processus chimique elle est obtenue par une réaction chimique entre les produits gazeux en phase vapeur et le substrat au moyen d'une énergie d'activation, par exemple thermique. Parmi les techniques chimiques on peut citer :

2.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition en anglais) est une méthode de dépôt sous vide de films minces à partir de précurseurs gazeux. Dans un processus typique de CVD, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils qui réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour produire la couche souhaitée. Au cours de ce processus des sous-produits volatils sont également générés, lesquels sont éliminés par un flux de gaz à travers la chambre de réaction (Figure 2.13). Lors d'un dépôt par CVD, les étapes suivies sont :

- Le transport de masse des gaz depuis l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage de la zone de dépôt;
- La réaction chimique en phase gazeuse donnant lieu à la formation du produit précurseur et secondaire;
- La diffusion des espèces vers la surface;
- L'adsorption des espèces sur la surface;
- La diffusion des espèces sur la surface jusqu'à un site préférentiel;
- La réaction d'incorporation des constituants du film issus de ces espèces;
- La désorption et diffusion des produits secondaires hors de la zone de dépôt;
- Le transport des gaz issus des réactions vers la sortie du réacteur.

Le dépôt par CVD est un processus utilisé pour produire des matériaux solides de haute pureté et de hautes performances. Toutefois, il présente les inconvénients suivants : les films sont peu denses et sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore, etc.). Cependant, tous les matériaux ne peuvent pas être déposés par CVD et le système de dépôt est une mise en œuvre relativement lourde.

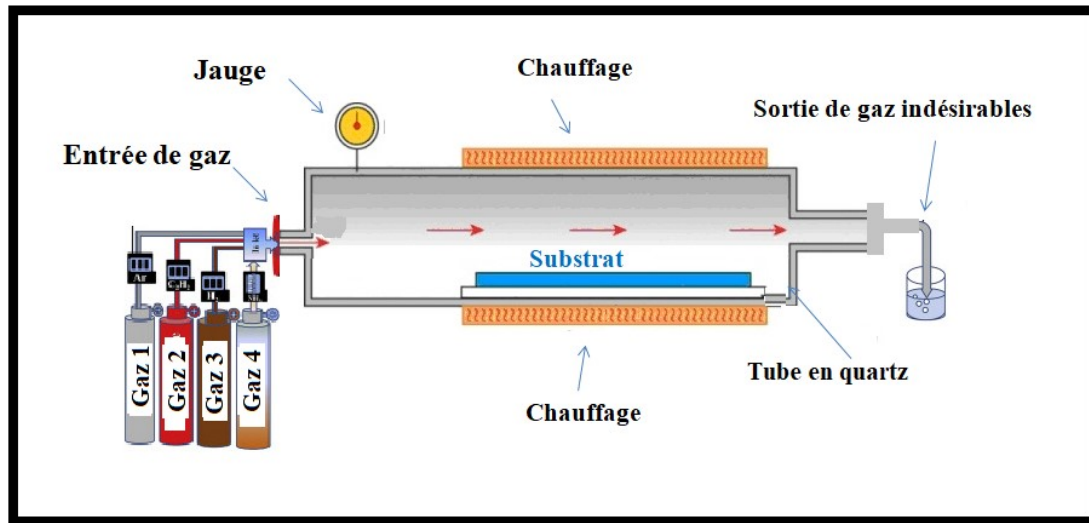


Figure 2.13 : Schéma de principe de la technique CVD.

2.2.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques ou épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition) est une technique de croissance cristalline dans laquelle les éléments à déposer sous forme d'organométalliques ou d'hydrures sont amenés vers le substrat monocristallin par un gaz vecteur. Cette technique de croissance est particulièrement utilisée dans l'industrie des semiconducteurs III-V en raison de la bonne reproductibilité et des fortes vitesses de croissance accessibles.

Le substrat est chauffé et balayé par un gaz vecteur. Ce dernier, permet d'amener les éléments à épitaxier sous forme de molécules appelées précurseurs, sur le substrat. Si les conditions sont bien choisies, les molécules vont subir une pyrolyse au contact du substrat et les éléments souhaités s'y déposent. Les résidus des précurseurs sont évacués en dehors de la chambre de dépôt par le gaz vecteur (Figure 2.14). Cette technique présente les caractéristiques suivantes :

- Des précurseurs organométalliques pour une large variété de matériaux;
- Température relativement basse;

- Technique assez rapide;
- Gestion des sous-produits;
- Utilisée pour les semiconducteurs III-V, mais élargie ensuite à divers matériaux et oxydes.

Dans le domaine des matériaux chalcopyrites, Duchemin et al. l'ont utilisé pour le dépôt de couches minces de CIS avec un contrôle de l'épaisseur et de la composition [29]. Des précurseurs de Cu à base de hexafluoroacétone $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ ont été développés et les films stœchiométriques obtenus présentent une forte absorption dans le domaine du visible et une largeur de la bande interdite de 1 eV. Cette méthode a été appliquée aussi pour croître avec succès des couches de CGS sur des substrats de GaAs [30], de ZnO [31], de molybdène et de pyrex [32].

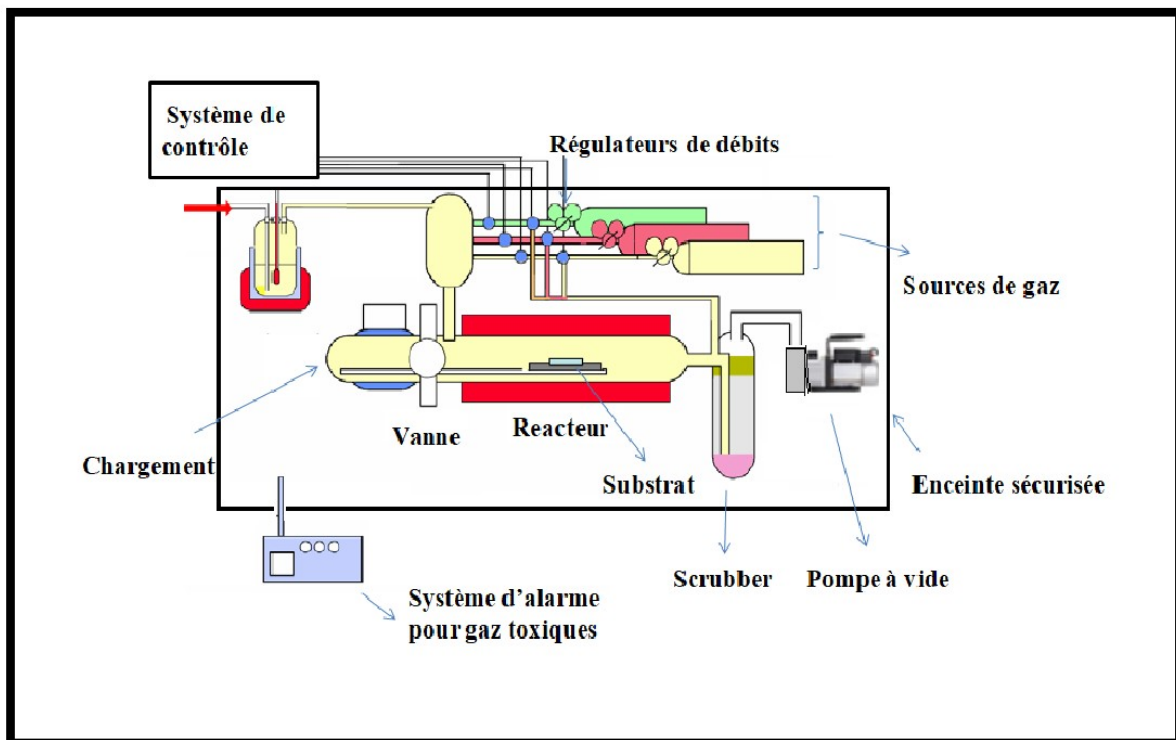


Figure 2.14 : Schéma de principe de la technique de dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD).

2.2.2.3 L'électrodéposition

L'électrodéposition est une réaction d'oxydo-réduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne.

Le substrat est connecté au pôle négatif de la source de courant, tandis que l'autre pôle est relié à une électrode constituée par le métal à déposer (Figure 2.15). Sous l'action du courant électrique les ions métalliques se déposent sur le substrat et forment une pellicule métallique.

Bhattachariya et al. ont utilisé la technique pour déposer des films de CIS et CIGS dont la stœchiométrie a été améliorée après une sélénisation à 550°C [33]. Dans le but de réduire le coût de fabrication de panneaux photovoltaïques à base de CIS et CIGS, D. Lincot et al. [34] ont élaborés avec succès des couches minces de CIGS par introduction de Ga dans le CIS. Des rendements de cellule de 11% ont été obtenus.

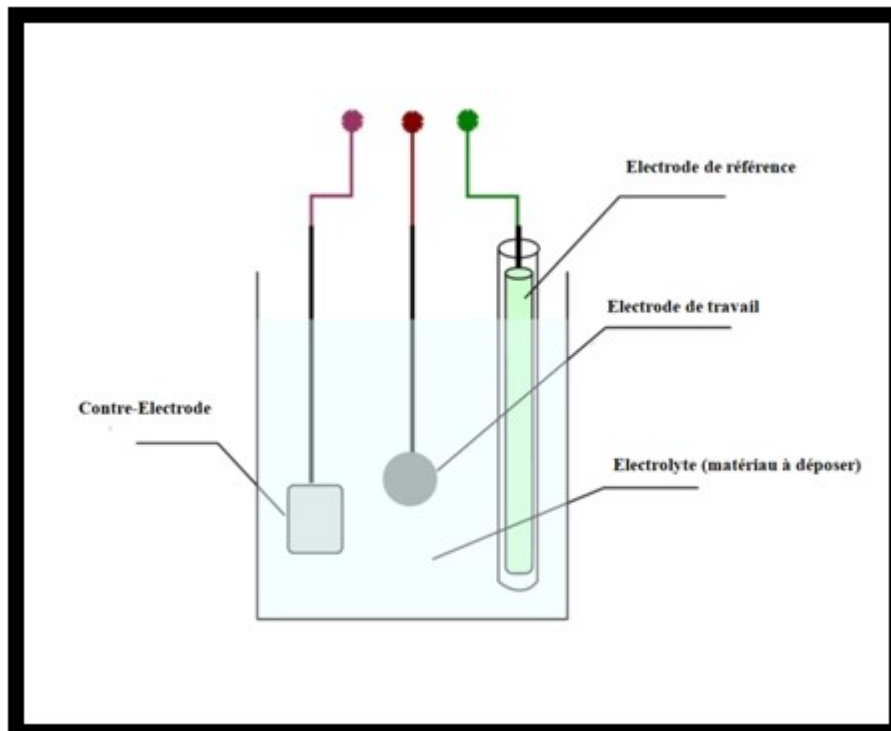


Figure 2.15 : Schéma de principe de l'électrodépôt.

Les principales difficultés rencontrées sont liées à la complexité du matériau et du système électrochimique. En effet, de nombreuses réactions parallèles peuvent se produire, conduisant à la formation de phases secondaires indésirables de type Cu-Se, In-Se, etc.

Un des problèmes de l'électrodéposition réside dans les faibles propriétés de surface des couches minces après l'étape de recuit avec notamment l'introduction de nombreux défauts à l'interface. Une restructuration de ces propriétés est possible en utilisant une étape supplémentaire de PVD qui a permis à Bhattacharya et al. d'obtenir non seulement la composition adéquate mais aussi un rendement de 9,4 % pour le CIS [35] et 12 % pour le CIGS [36].

2.2.2.4 Sérigraphie (Screen-printing)

Le principe de la méthode consiste à faire une pâte à partir du matériau réduit en poudre et d'agents de liaison organiques volatils. Cette pâte est ensuite sérigraphiée sur le substrat (selon une méthode analogue à celle utilisée en imprimerie) (Figure 2.16) puis séchée vers 50 à 100°C et finalement recuite entre 500 et 1000 °C [37]. On ajoute dans la pâte des agents de recristallisation tels que CuCl_2 ou Se pour améliorer la coalescence des grains. Les processus de transport sont soit la dissolution du matériau dans la phase liquide formée par ces additifs, soit la formation de phases gazeuses. L'épaisseur des couches obtenues ne peut être inférieure à 20 μm à cause des contraintes inhérentes à la méthode.

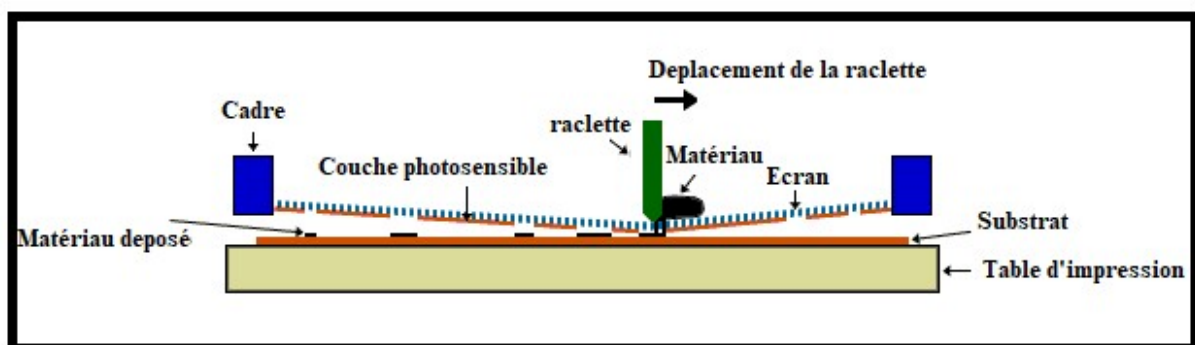


Figure 2.16 : Schéma de principe du dépôt par sérigraphie

2.2.2.5 Sol-Gel

Le procédé sol-gel (solution-gélification) est un procédé chimique d'élaboration de matériaux oxydes métalliques (silice, alumine, zircone, etc.) par voie humide. Les solutions liquides sont mises en forme par différentes méthodes d'application, notamment sous forme de couches minces d'une épaisseur de quelques microns. Parmi ses avantages, le procédé permet de traiter tous types de substrats (métalliques, inorganiques ou encore polymériques) et les conditions opératoires mises en jeu lors de ce procédé sont compatibles avec la chimie organique. Cette propriété ouvre la voie à l'élaboration de matériaux purement organiques ou hybrides : organiques-inorganiques. Quatre étapes clés émaillent l'élaboration d'un revêtement sol-gel (Figure 2.17) :

- la mise au point/choix de la formulation sol-gel (suspension de particules inorganiques dans un solvant organique) ;
- Formation du Gel permettant de donner le formé souhaitée ;
- Le procédé d'application (revêtement du substrat par enduction (spin-coating ou dip-coating)) ;
- Traitement thermique pour densifier la couche.

Ce procédé de dépôt est à la fois simple et peu coûteux. Il confère aux matériaux une grande résistance mécanique, ce qui est en fait une solution de choix pour le dépôt de couches anti-corrosion ou anti-usure sur des métaux. C'est également une voie prometteuse de substitution des traitements de surface classiques.

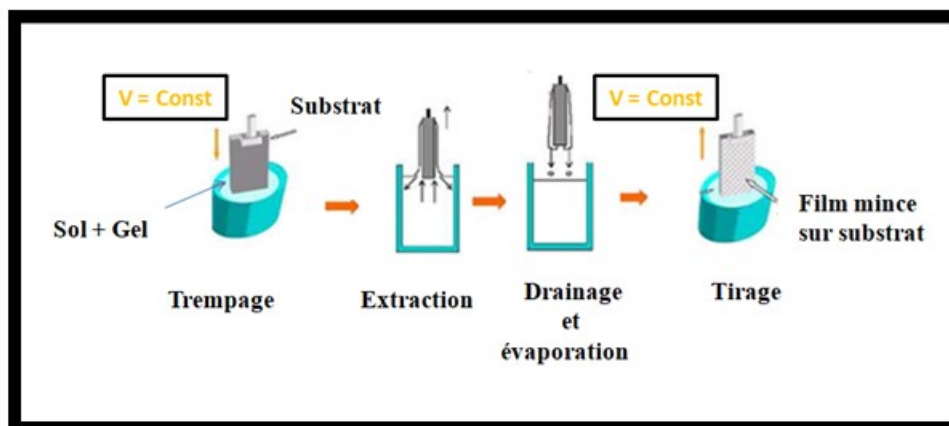


Figure 2.17 : Schéma du principe du dépôt par sol-gel.

Dans le domaine des chalcopyrites, des acétates de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et d'indium $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ont servi à la formation de précurseurs pour le dépôt de couches minces de CuInSe_2 . Une fois dissous dans un mélange de solvant de diéthanolamine + triéthanolamine + propanol + éthanol, Ils sont déposés en plusieurs couches successives avec un recuit intermédiaire à 300°C [38,39].

2.2.2.6 Transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT)

Le principe de la méthode CSVT est similaire à celui de la CVD, à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible et le transport dans une phase gazeuse. La différence entre les deux méthodes réside dans la distance qui sépare la source du substrat, qui est de l'ordre du millimètre pour la CSVT et de quelques centimètres pour la CVD. Cette différence est un avantage qui se traduit dans la CSVT par un taux de dépôt élevé et une perte réduite de matière. C'est une méthode simple à mettre en œuvre et qui obéit aux critères de dépôt d'une cellule solaire qui sont : le faible coût, le dépôt en grande surface et des températures de substrat inférieures à 600°C (permettant l'utilisation de substrat de verre). La bonne maîtrise des conditions opératoires a permis d'élaborer des couches minces de CIGS dépourvues de phases secondaires. Ces dernières sont considérées parmi les principaux facteurs qui limitent le rendement de conversion des cellules PV à base de ce composé.

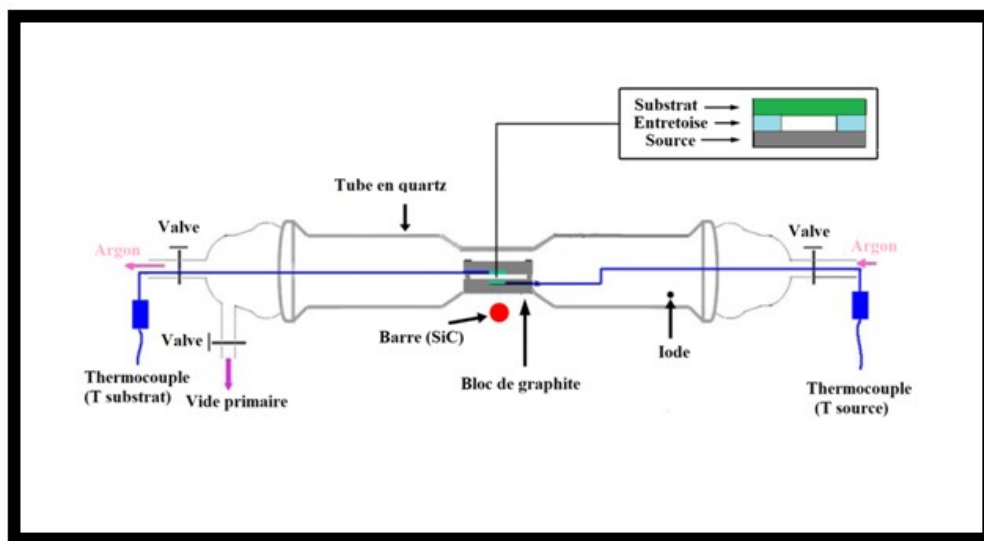


Figure 2.18 : Schéma de principe du réacteur CSVT.

Dans le but d'élaborer des couches minces de CIGS pour réaliser des cellules solaires, un nouveau système simple et surtout n'utilisant plus de vide secondaire a été mis au point au laboratoire MEPS de l'université de Perpignan par A. Bouloufa et al. [40] (Figure 2.18). C'est ce système que nous avons utilisé pour déposer nos films minces exposés dans ce travail.

Cette technique sera décrite et développée en détails dans le chapitre 3.

2.3 Techniques de caractérisation des couches minces

La caractérisation sous toutes ses formes permet d'obtenir des informations sur la structure, la composition chimique, la morphologie, les paramètres électriques et optiques des couches minces élaborées. L'interprétation de ces informations permettra l'évaluation de la qualité de la couche et d'agir en conséquence. Dans ce qui suit, les techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans l'analyse de nos couches minces de CIGS sont exposées.

2.3.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X (XRD : X-ray diffraction) est une technique de caractérisation non destructrice des matériaux présentant une structure cristalline. Son principe consiste à irradier le matériau (cible) par un faisceau de rayons X monochromatique émis depuis une anticathode par exemple de Cu (raie K_{α} , $\lambda = 0,154 \text{ nm}$) suivant un angle d'incidence θ (Figure 2.19). La configuration ($\theta - 2\theta$) consiste à incliner l'échantillon d'un angle θ et le détecteur d'un angle 2θ par rapport au faisceau incident.

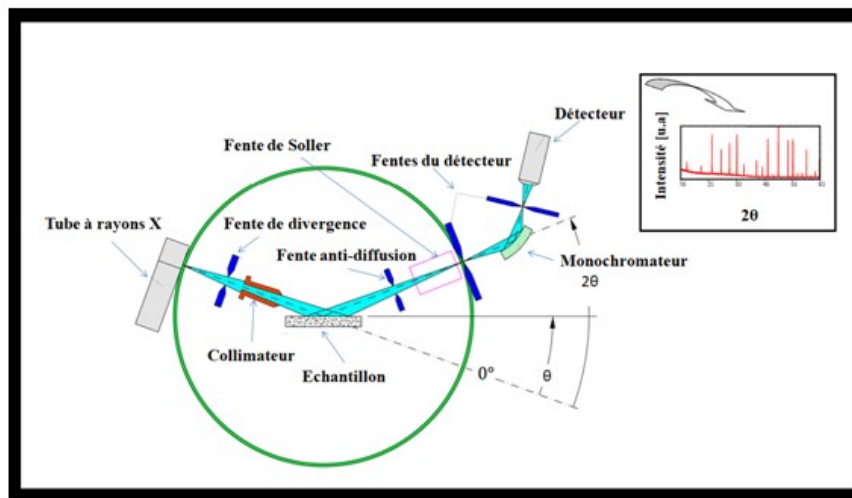


Figure 2.19 : Schéma simplifié du diffractomètre de rayons X.

Les rayons X sont diffusés dans toutes les directions par chacun des atomes de l'échantillon (Figure 2.20). Un balayage de l'angle θ permet de détecter les rayons diffractés par les plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon selon la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \tag{2.1}$$

où n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde incidente et d la distance entre deux plans réticulaires (distance interplanaire).

On peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. Ces plans peuvent être désignés par les indices de Miller (hkl) qui sont associés aux pics de diffraction (Figure 2.21).

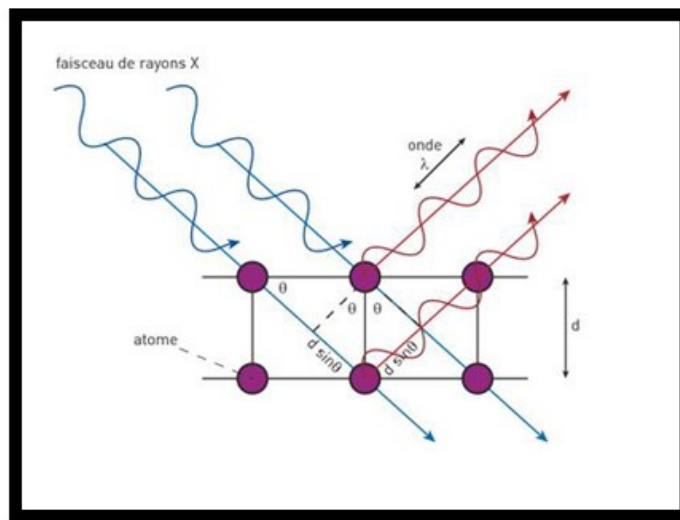


Figure 2.20 : Représentation schématique du principe de la diffraction par rayons X.

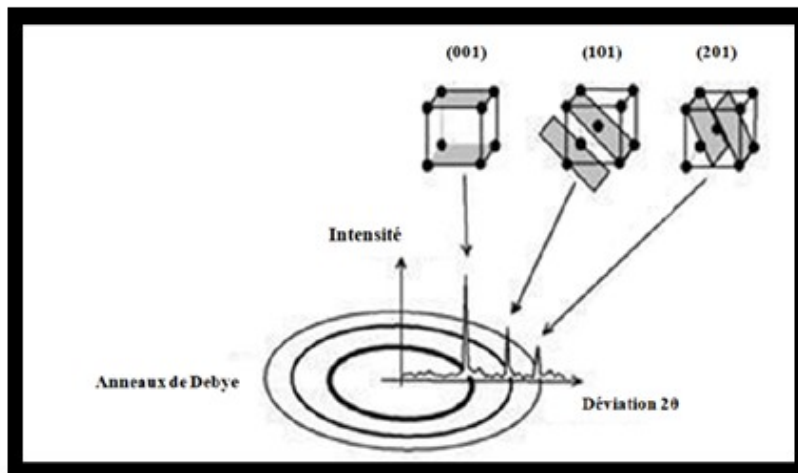


Figure 2.21 : Exemple de l'association de chaque pic à un plan (hkl).

2.3.1.1 Détermination de la taille des grains

Un pic peut être plus ou moins large (étalé), donc plus ou moins haut. On caractérise la largeur d'un pic par sa largeur à mi-hauteur H (en anglais, FWHM: Full Width at Half Maximum.). L'estimation de ce paramètre pour le pic qui a la plus grande intensité permettra de déterminer la taille G des grains de l'échantillon sous investigation et ce en usant de la formule de Sherrer [41]:

$$G = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

où k est le facteur de forme, λ la longueur d'onde des rayons X, β la largeur totale à la mi-hauteur (FWHM) et θ l'angle de Bragg. La valeur la plus courante pour k est d'environ 0,94 [41,42].

2.3.1.2 Détermination des paramètres de maille

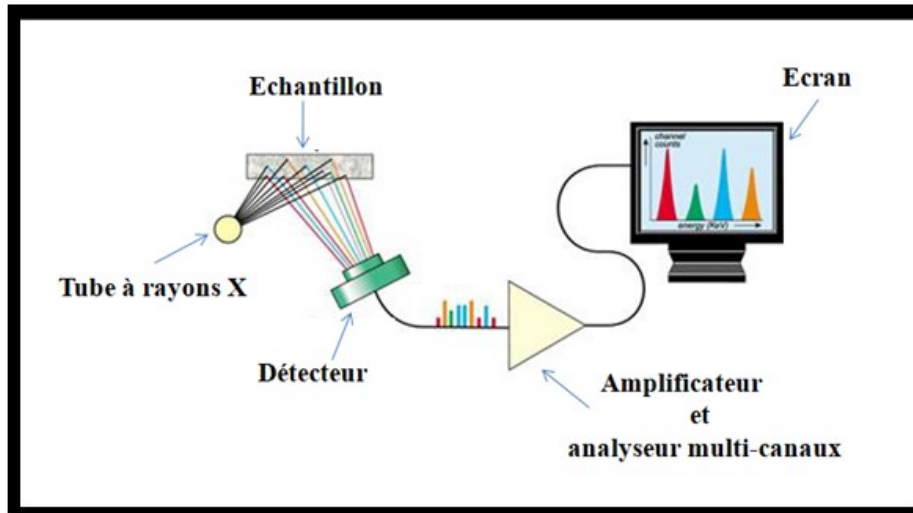
La distance interréticulaire d_{hkl} est la plus courte distance entre deux plans de la famille $\{hkl\}$. Son évaluation permet de déterminer les paramètres de la maille cristalline. Comme les composés CIGS cristallisent sous la forme tétragonale ($a = b \neq c$), cette distance est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.3)$$

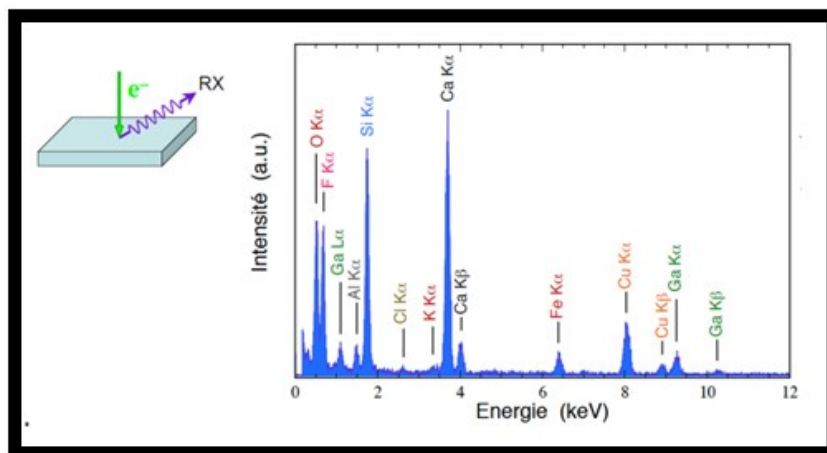
2.3.2 Caractérisation compositionnelle par spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, en anglais) est une technique analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie électronique en transmission par balayage (METB). Combinée à ces outils d'imagerie, l'EDS peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Figure 2.22 (a)). L'analyse peut servir à déterminer la composition

élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image (Figure 2.22 (b)).



(a)



(b)

Figure 2.22 : Cartographie par l'EDS.

2.3.3 Caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy, en anglais) (Figure 2.23) utilise un faisceau fin d'électrons primaires émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser ce faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon [43].

- **Les électrons secondaires** possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 Å pour un faisceau de 30 Å de diamètre. Ils sont par la suite, amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief en haute résolution de la surface de celui-ci [43].
- **Les électrons rétrodiffusés** (back-scattered electrons) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons primaires avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi-élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils ont une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 keV. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés est relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative [43].

- Electrons Auger** : Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique. Ce type d'électrons est produit dans des MEB spécialisés qui sont équipés d'analyseurs en énergie. Ils ont une résolution de 0,1nm et un vide de 10^{-10} Torr [43], nettement supérieure à ceux d'un MEB conventionnel (10 nm et $\sim 10^{-6}$ Torr).

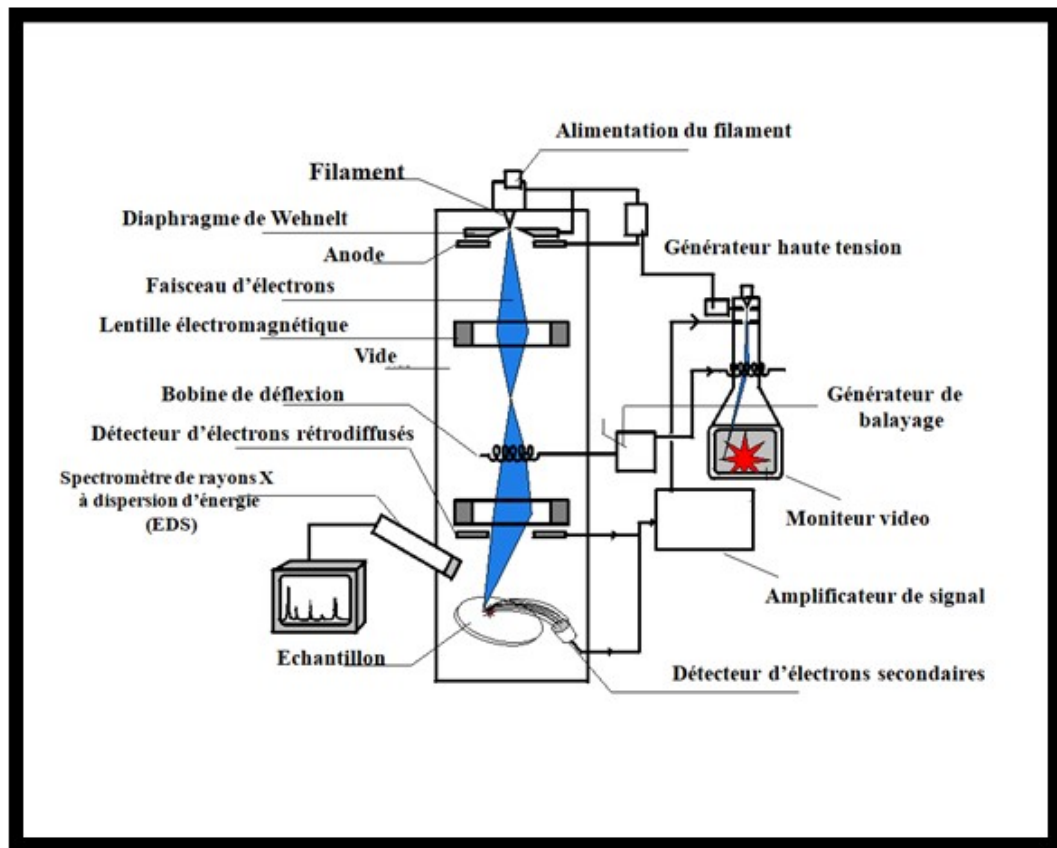


Figure 2.23 : Schema de principe du MEB.

- Rayons X**: L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons

permet d'obtenir des informations sur la composition chimique et l'abondance des éléments dans un échantillon [43].

Dans un MEB, les deux méthodes généralement disponibles sont l'analyse des électrons secondaires et l'analyse des rayons X. Cependant, la préparation des échantillons s'avère contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur. L'échantillon est ensuite placé sur le porte-échantillon.

2.3.4 Caractérisations électriques par effet Hall (méthode de Van der Pauw)

Les grandeurs caractérisant les propriétés électriques des couches minces sont la densité volumique de porteurs (n ou p), la conductivité σ ($1/\rho$) et la mobilité des charges μ . Ces grandeurs peuvent être déterminées à l'aide de mesures par effet Hall suivant la méthode de Van der Pauw.

2.3.4.1 Effet Hall

L'effet Hall est un phénomène bien connu dans le domaine de l'électromagnétisme des matériaux. Il porte le nom de celui qui l'a découvert en 1879, l'américain Edwin Hall. Dans le cas classique, il apparaît lorsque l'on plonge un ruban de métal, souvent un semiconducteur, dans un champ magnétique. Le ruban étant parcouru par un courant électrique I suivant sa longueur, elle-même perpendiculaire au champ magnétique \vec{B} . Les porteurs de charge sont ainsi soumis à une force $\vec{F}_m = q(\vec{v} \wedge \vec{B})$ (force de Lorentz), où q correspond à la charge de l'électron, il y a accumulation de charges sur la face opposée du ruban selon sa largeur. Cette distribution de charge donne naissance à un champ électrique \vec{E}_H qui génère à son tour une force électrique, $\vec{F}_e = q\vec{E}$ (force de Coulomb) de sens opposé à \vec{F}_m . Lorsque l'équilibre est atteint, $(\vec{F}_m + \vec{F}_e = \vec{0})$, il apparaît une différence de potentiel dite tension de Hall (V_H) mesurable entre les deux faces de l'échantillon (Figure 2.24).

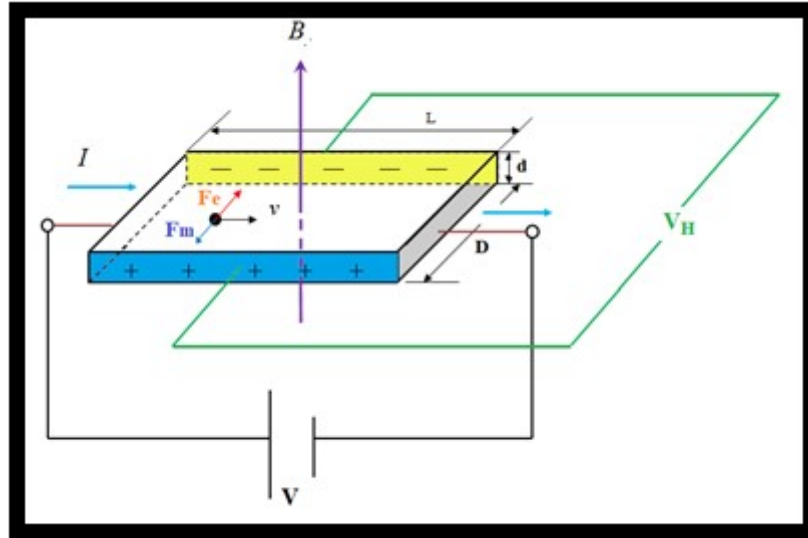


Figure 2.24 : principe de l'effet Hall

$$B \text{ et } v \text{ étant perpendiculaires :} \quad F_m = qvB \quad (2.4)$$

$$\text{et à l'équilibre :} \quad F_m = F_e \quad (2.5)$$

$$\text{alors :} \quad F_m = qvB = qE = q \frac{V_H}{D} \quad (2.6)$$

$$\text{d'où} \quad V_H = vDB = R_H \frac{BI}{d} \quad (2.7)$$

avec V_H la tension de Hall, D la largeur de l'échantillon et d son épaisseur et R_H la constante de Hall.

$$R_H = -\frac{1}{nq} : \text{ pour un semiconducteur de type N}$$

$$\text{et } R_H = \frac{1}{pq} : \text{ pour un semiconducteur de type P}$$

La mesure de V_H permet donc de déterminer le type de conduction à travers son signe (positif pour un matériau de type p et négatif pour un matériau de type n) ainsi que la densité

des porteurs majoritaires. Connaissant cette dernière les mesures de la résistivité permettront de remonter à la valeur de la mobilité telle que :

$$\rho = -\frac{1}{qn\mu_n} = \frac{1}{qp\mu_p} \quad (2.8)$$

Les valeurs de la résistivité peuvent être mesurées par la méthode de Van der Pauw.

2.3.4.2 Méthode de Van der Pauw

Cette méthode peut être appliquée à un échantillon de n'importe quelle forme pourvu qu'il soit plat, homogène et compact et que les quatre contacts ohmiques en surface soient disposés de façon symétrique. Le principe consiste alors à appliquer un courant entre deux contacts par exemple (A et C) et à mesurer la tension entre les deux autres contacts (B et D) (Figure 2.25).

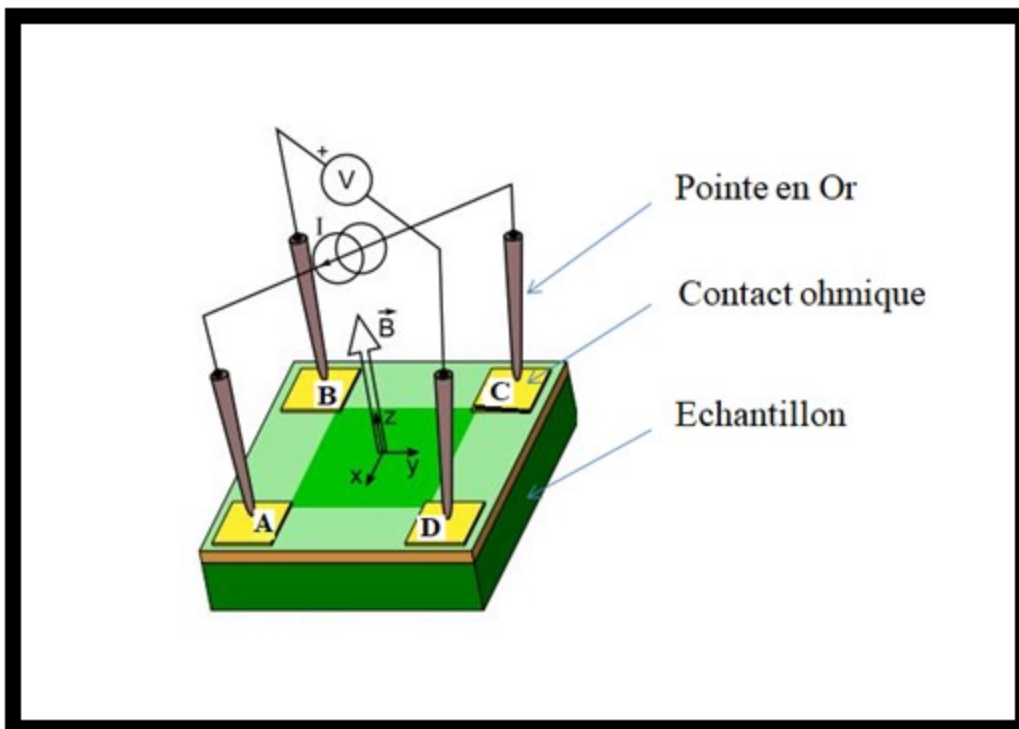


Figure 2.25 : Schéma de principe de la méthode de Van der Pauw.

Par rotation cyclique on obtient les résistances suivantes :

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}, R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}}, R_3 = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} \text{ et } R_4 = \frac{V_{BC}}{I_{AD}} \quad (2.9)$$

Selon les travaux de Van der Pauw, la valeur de la résistivité peut être donnée par :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} R_c \quad (2.10)$$

où $R_c = \frac{R_1+R_2+R_3+R_4}{4}$ est la résistance de la couche mince (échantillon).

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé les différents procédés qui peuvent être utilisés pour le dépôt des couches minces de CIGS. La présentation de ces différentes techniques de dépôt a permis d'identifier les caractéristiques de chacune d'elles mais aussi les insuffisances de chaque méthode. Ceci a permis de justifier le contexte et la motivation du choix portant sur la technique CSVT utilisée dans ce travail pour l'élaboration des films minces CIGS. C'est une technique assez simple, peu coûteuse et peut être capable d'élaborer des couches minces CIGS dépourvues de phases secondaires. Ces dernières qui sont parmi les principaux facteurs qui limitent le rendement de conversion des cellules PV à base de ce composé.

Les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour déterminer la composition chimique, la morphologie, les propriétés structurales et électriques de nos échantillons ont été aussi brièvement présentées dans ce chapitre.

2.5 Références bibliographiques

- [1] N. M. Shah *et al.*, “Structural, electrical, and optical properties of copper indium diselenide thin film prepared by thermal evaporation method,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 13, pp. 3639–3644, 2009,
- [2] M. Vahidi, S. W. Lehner, P. R. Buseck, and N. Newman, “Growth of epitaxial pyrite (FeS₂) thin films using sequential evaporation,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 19, pp. 7392–7398, 2013,
- [3] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, M. Prashantha, C. Kumar, and K. Ramesh, “Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 543–547, 2013.
- [4] H. Simchi, B. E. McCandless, K. Kim, J. H. Boyle, and W. N. Shafarman, “Effect of rapid thermal processing on the structural and device properties of (Ag,Cu)(In, Ga)Se₂ thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 102–106, 2013.
- [5] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, “Effects of heavy alkali elements in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%,” *Phys. status solidi (RRL)–Rapid Res. Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 583–586, 2016.
- [6] W. N. Shafarman and J. Zhu, “Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(In,Ga)Se₂ films and devices,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 473–477, 2000.
- [7] T. Klinkert, “Comprehension and optimisation of the co-evaporation deposition of Cu(In, Ga)Se₂ absorber layers for very high efficiency thin film solar cells,” Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [8] R. A. Mickelsen and W.S.Chen, “High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe₂ solar cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, no. 5, pp. 371–373, 1980.
- [9] J. R. Tuttle *et al.*, “Accelerated publication 17.1% efficient Cu(In,Ga)Se₂-based thin-film solar cell,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 3, no. 4, pp. 235–238, 1995.
- [10] I. Repins *et al.*, “19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81,2% fill factor,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 16, no. 3, pp. 235–239, 2008.
- [11] A. Chirilă *et al.*, “Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 1107–1111, 2013.
- [12] Chirilă *et al.*, “Potassium-induced surface modification of Cu(In, Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 1107–1111, 2013.
- [13] C. Roger, “Developpement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques”, these de doctorat, Grenoble, 2013.
- [14] E. Ahmed *et al.*, “Significance of substrate temperature on the properties of flash evaporated CuIn_{0.75}Ga_{0.25}Se₂ thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 335, no. 1–2, pp. 54–58, 1998.

- [15] J. M. Merino, M. Leon, F. Rueda, and R. Diaz, "Flash evaporation of chalcogenide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 22–27, 2000.
- [16] M. Klenk, O. Schenker, V. Alberts, and E. Bucher, "Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 47–49, 2001.
- [17] J. Liu, D. Zhuang, H. Luan, M. Cao, M. Xie, and X. Li, "Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by sputtering from Cu(In,Ga)Se₂ quaternary target," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 23, no. 2, pp. 133–138, 2013.
- [18] M. Kaleli, T. Çolakoğlu, and M. Parlak, "Production and characterization of layer by layer sputtered single-phase AgInSe₂ thin film by thermal selenization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 286, pp. 171–176, 2013.
- [19] R. R. Chamberlin and J. S. Skarman, "Chemical spray deposition process for inorganic films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 1, p. 86, 1966.
- [20] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, and A. Vasiliev, "Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 77, no. 1–2, pp. 244–252, 2001.
- [21] J. C. Manificier, J. P. Fillard, and J. M. Bind, "Deposition of In₂O₃ or of SnO₂ layers on glass substrates using a spraying method," *Thin Solid Films*, vol. 77, no. 1–3, pp. 67–80, 1981.
- [22] E. Andrade and M. Miki-Yoshida, "Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 350, no. 1–2, pp. 192–202, 1999.
- [23] Q. Guo, G. M. Ford, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, "Sulfide nanocrystal inks for dense Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_{1-y}Se_y)₂ absorber films and their photovoltaic performance," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 3060–3065, 2009.
- [24] J. Levoska *et al.*, "Pulsed laser ablation deposition of CuInSe₂ and CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films," *Phys. Scr.*, vol. T54, pp. 244–247, 1994.
- [25] C. C. Chen *et al.*, "Low-temperature growth of Na doped CIGS films on flexible polymer substrates by pulsed laser ablation from a Na containing target," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 231, pp. 209–213, 2013.
- [26] K. Yoshino *et al.*, "Optical characterizations of CuInSe₂ epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 8, pp. 4354–4359, 1999.
- [27] T. Mise and T. Nakada, "Effects of substrate temperature and film thickness on properties of CuIn₃Te₅ thin films and solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 1, pp. 14504, 2011.
- [28] M. M. Islam *et al.*, "Effect of Se/(Ga+ In) ratio on MBE grown Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cell," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 7, pp. 2212–2214, 2009.

- [29] M. C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin, and S. Duchemin, "CuInSe₂ thin films grown by MOCVD: characterization, first devices," *Thin Solid Films*, vol. 324, no. 1–2, pp. 115–123, 1998.
- [30] A. Gerhard *et al.*, "Acceptor activation energies in epitaxial CuGaSe₂ grown by MOVPE," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 67–70, 2001.
- [31] G. Orsal, F. Mailly, N. Romain, M. C. Artaud, S. Rushworth, and S. Duchemin, "Study of polycrystalline CuGaSe₂ thin films deposited by MOCVD onto ZnO substrates," *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 135–139, 2000.
- [32] G. Orsal, N. Romain, M.-C. Artaud, and S. Duchemin, "Characterization of CuGaSe/sub2/thin films grown by MOCVD," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 46, no. 10, pp. 2098–2102, 1999.
- [33] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya, and R. Noufi, "Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition," *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 59, no. 1–2, pp. 75–84, 1999.
- [34] D. Lincot *et al.*, "Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 725–737, 2004.
- [35] R. N. Bhattacharya *et al.*, "Electrodeposition of In-Se, Cu-Se, and Cu-In-Se Thin Films." , *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, no. 3, pp. 854–858, 1996.
- [36] R. N. Bhattacharya *et al.*, "12.3% efficient CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ based device from electrodeposited precursor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1376–1379, 1997.
- [37] A. Vervaeet *et al.*, "Screen printing of CIS films for CIS-CdS solar cells." , *Tenth EC Photovoltaic Solar Energy Conference*. Springer, Dordrecht, pp. 900–903, 1991.
- [38] S.-Y. Lee and B.-O. Park, "CuInS₂ thin films deposited by sol–gel spin-coating method," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12, pp. 3862–3864, 2008.
- [39] L. Oliveira, *et al.*, "CIGSS films prepared by sol–gel route." *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7 pp. 2272–2276, 2009.
- [40] A. Bouloufa, K. Djessas, and D. Todorovic, "Structural and optical properties of Cu (In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 82–87, 2009.
- [41] J. Il Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, 1978.
- [42] B. Vidhya, S. Velumani, J. A. Arenas-Alatorre, A. Morales-Acevedo, R. Asomoza, and J. A. Chavez-Carvayar, "Structural studies of mechano-chemically synthesized CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ nanoparticles," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, no. 1–3, pp. 216–221, 2010.

Chapitre 3

*Elaboration des couches minces de CIGS par
la technique CSVT*

3.1 Introduction

En général, deux grandes catégories de techniques de dépôt de couches minces semiconductrices existent. Elles se différencient entre elles par la spécificité du procédé utilisé lors de la croissance : Il y a les techniques où le processus d'activation est physique (Dépôts physiques) et celles basées sur un processus chimique (Dépôts chimiques).

Les meilleurs rendements de conversion des cellules solaires à base de couches minces de CIGS ont été obtenues principalement à partir de méthodes de dépôts physiques comme la co-évaporation et la technique à deux étapes [1], mais dans la totalité des cas, ces dernières restent très sophistiquées et coûteuses.

Etant donné qu'une méthode commune et universelle d'élaboration de couches minces n'existe pas, il est judicieux de choisir celle qui est la mieux adaptée aux espérances et objectifs voulus et qui sont dans notre cas l'élaboration de couches minces de CIGS avec une méthode de dépôt simple à mettre en œuvre, à faible coût et respectueuse de l'environnement. La technique CSVT s'avère être une méthode qui obéit à ces critères. Les différentes études rapportées dans la littérature justifient son aptitude à réaliser des dépôts de bonne qualité cristalline [2].

Dans cette partie et dans un premier temps, une description générale de cette technique est donnée comportant son historique, l'évolution de ses différents réacteurs ainsi que son procédé de dépôt. Une étude thermodynamique permettant d'atteindre les conditions de température et de pression optimales au dépôt de couches minces de CIGS stœchiométriques, est aussi exposée. Dans un second temps, l'essentiel de notre travail pratique est étalé allant de l'étape de la croissance du matériau massif de CIGS jusqu'à celle de l'élaboration de nos films minces de CIGS avec la technique CSVT.

3.2 Historique de la technique

Le transport en phase vapeur est une technique qui a été utilisée depuis plusieurs années pour le dépôt de couches épitaxiées de matériaux semiconducteurs. Ce processus est basé sur le chauffage à différentes températures de la source constituée du matériau à déposer, et du substrat. Habituellement un agent de transport, un gaz porteur, réagit avec la source pour former un composé volatil qui migre ensuite vers le substrat où la réaction inverse a lieu.

Une caractéristique intéressante a été ajoutée en 1963 à la technique simultanément par Sirtl et par l'équipe RCA [3-7]. Elle consiste en l'introduction d'une entretoise entre la source et le substrat. La méthode initialement appelée " méthode sandwich " est maintenant connue sous le nom de " transport chimique en phase vapeur à courte distance " (CSVT) [8].

La technique CSVT a été mise au point pour la première fois par May du laboratoire NREL (National Renewable Energy Laboratory) aux USA en 1965 pour le dépôt de Si [9] et en 1979, elle a été utilisée sur CdTe [10]. Pour les matériaux à base de Cu-III-VI₂, Chu et al. l'ont utilisé en 1985 pour le dépôt du composé CuInSe₂[11]. En 1988, G. Massé et al. l'ont aussi adoptée pour le dépôt de couches minces de GaAs [12] et Jäger-Waldau et al. en 1998 pour l'élaboration du CuGaSe₂ [13]. En se basant sur les résultats obtenus, et dans le but de répondre aux espérances de la recherche, cette technique a connu des perfectionnements importants. En effet, Massé et al. ont orienté continuellement leurs efforts depuis 1990, pour élaborer des couches minces à base de Cu(In,Ga)(Se,S,Te)₂ [14-20]. Pour cela, ils ont développé une nouvelle méthode de dépôt originale. Cette dernière est basée sur le principe de la CVD à courte distance, mais en réacteur fermé avec l'iode solide comme agent de transport [19].

3.3 La technique de dépôt par transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT)

La technique de dépôt par transport en phase vapeur à courte distance (CSVT) est une méthode faible coût qui permet d'obtenir des dépôts de bonne qualité en des temps courts (1µm/mn) avec des températures de substrat inférieures à 600°C compatibles avec des substrats peu chers tels que le verre. Le principe de cette méthode CSVT est le même que celui de la CVD classique (Chemical Vapor Deposition), à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible et le transport dans une phase gazeuse. La CSVT diffère par la distance source-substrat qui est de l'ordre du mm, voire moins, alors qu'elle atteint les cm dans la CVD classique, d'où un changement important dans les mécanismes de transport et donc sur les résultats. Cette faible distance confère à la CSVT l'avantage d'économiser du matériau, qui va se déposer moins sur les parois du réacteur et plus sur le substrat, donnant ainsi un meilleur taux de dépôt sur celui-ci. De plus, cette disposition permet aux molécules qui vont se déposer d'emprunter une trajectoire rectiligne offrant ainsi une bonne homogénéité des

couches déposées. Ses dernières ont une bonne qualité cristalline. Les cristallites sont bien formées et leurs dimensions sont liées aux conditions expérimentales utilisées.

La fabrication des cellules solaires nécessite l'obtention des matériaux photovoltaïques en couches minces de très bonne qualité, en grande surface et surtout à faible coût. Pour cela, il faut travailler à des températures modérées et avec un appareillage simple. Ceux sont là les spécificités de la CSVT. Cependant, l'adaptation de la méthode CSVT à un matériau donné se fait tout d'abord par le choix du moyen de transport. Pour les matériaux chalcopyrites I-III-VI₂, le meilleur moyen connu est le transport par l'iode gazeux à partir d'une source constituée par le matériau déjà synthétisé [8]. Il existe d'autres agents de transport comme le HI ou le mélange H₂-HI-I₂ gazeux qui peuvent être aussi utilisés, mais le coût de ces gaz reste élevé.

D'une façon générale, le dépôt chimique en phase vapeur peut se faire en réacteur ouvert ou fermé. Les dispositifs expérimentaux utilisés se distinguent par le fait que le dépôt de la couche mince se fera sans vide ou sous vide. Selon la situation, la technique est appelée CSVT en réacteur fermé ou CSVT en réacteur ouvert.

3.3.1. La technique CSVT en réacteur fermé

Le premier dispositif expérimental développé utilisant le principe de la CVD à courte distance a été conçu à partir d'un tube de verre scellé sous vide, dans lequel est introduit préalablement l'iode solide (Figure 3.1).

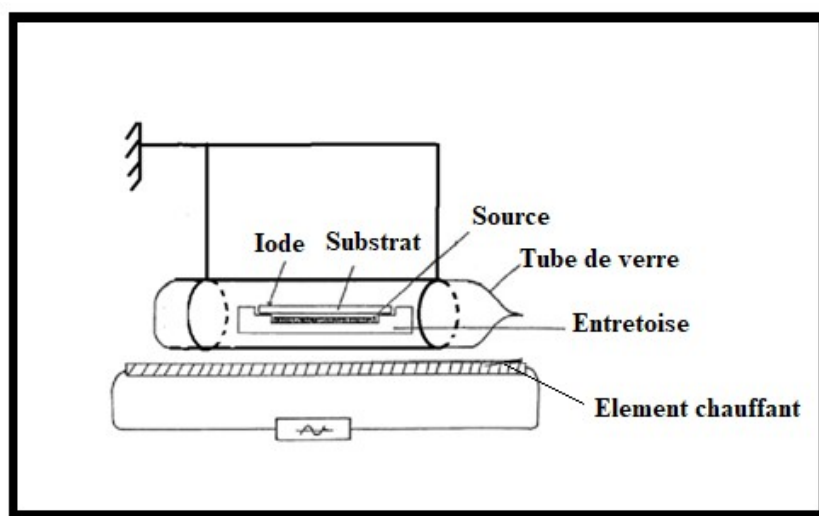


Figure 3.1 : Schéma du premier dispositif expérimental de dépôt de couches minces par la CSVT [18].

Bien que les échantillons obtenus par ce dispositif répondaient parfaitement aux critères nécessaires pour la conversion photovoltaïque [18], les couches déposées étaient trop épaisses. Ceci été essentiellement dû à la forte pression d'iode régnant dans le réacteur, causée par la température élevée autour de celui-ci. Cette pression d'iode restait très élevée et difficile à gérer, même sans changer la température de la source, ce qui nécessitait une délicatesse et un grand effort pour sceller le réacteur surtout que cette tâche, très difficile, devait se faire à chaque dépôt de couches minces. Aussi, chaque type de substrat doit être utilisé dans des conditions bien déterminées de température et de pression d'iode pour éviter leur ré-évaporation ou une éventuelle attaque de l'iode en surface. Pour remédier à ce problème de pression d'iode un autre dispositif expérimental a été réalisé mais cette fois ci en configuration verticale (Figure 3.2) [14-21].

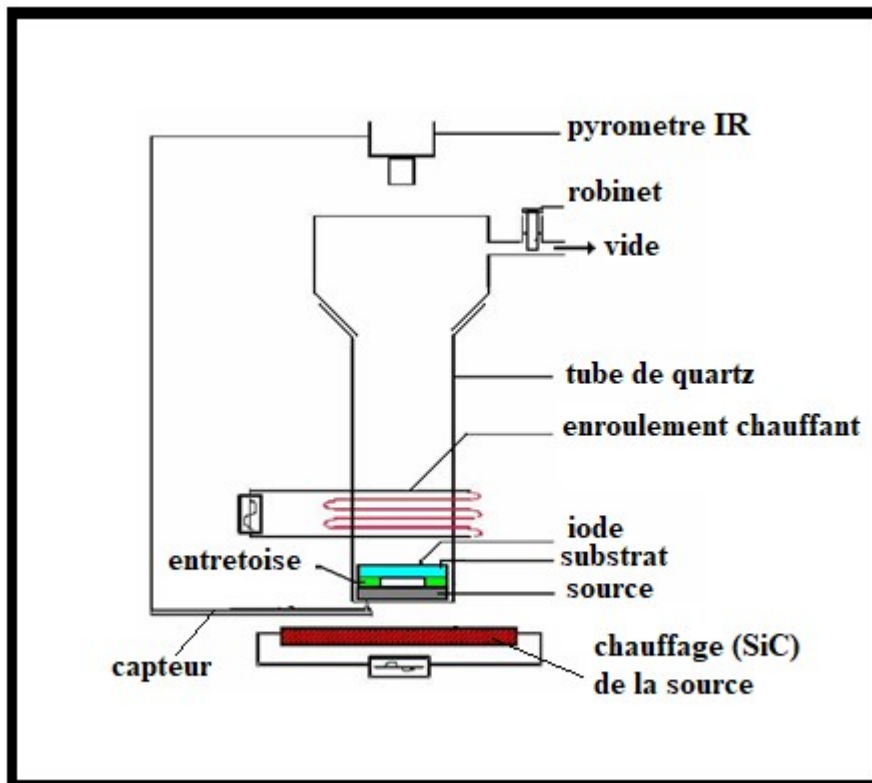


Figure 3.2 : Schéma de principe du réacteur vertical de la CVD à courte distance [21].

Le réacteur, dans ce cas, est un tube en quartz d'une hauteur de 20 à 30 cm et de 20 mm de diamètre pouvant supporter des températures allant jusqu'à 1200 °C. En modifiant sa hauteur, il est possible de faire varier la pression d'iode sans changer la température de la source. La source et le substrat sont placés face à face et séparés par une entretoise en quartz dont l'épaisseur est comprise entre 0,5 et quelques millimètres. Ensuite, l'iode solide est placé dans la partie supérieure du réacteur, ce dernier est fermé sous vide par une vanne en téflon. Le matériau source est chauffé par une barre en carbure de silicium (SiC). Les températures sont contrôlées à l'aide de deux thermocouples placés sous le réacteur et en dessus du substrat. Le gradient thermique entre la source et le substrat est ajusté par un filament résistif situé en dessus du substrat. Celui-ci permet également de préchauffer le substrat avant de chauffer la source pour une meilleure adhésion des dépôts.

Dans cette configuration, des substrats conducteurs déposés sur verre ont été utilisés et les résultats obtenus étaient satisfaisants. N'empêche que même avec ces résultats et le rendement appréciable qui est affiché pour les hétérostructures fabriquées [14,16,17,20], ce dispositif expérimental est simple mais peu pratique notamment pour ajuster les divers éléments le constituant.

Une autre amélioration de la CSVT a été réalisée en adoptant une configuration horizontale du réacteur (Figure 3.3) [2]. Ce procédé a été développé et installé au laboratoire PROMES-CNRS de l'Université Via Domitia de Perpignan. Ce réacteur a été élaboré dans le but de minimiser le coût du procédé en supprimant l'appareillage que nécessite le vide secondaire. Ce fait va permettre d'alléger nettement le volume du dispositif et surtout le coût de l'expérience. Le temps de démarrage et celui de la manipulation se trouvent aussi réduits. La disposition horizontale s'est révélée la plus pratique et la plus efficace. En effet, le balayage d'argon dans le réacteur est plus efficace et facile à mettre en œuvre, il entre par une extrémité du réacteur, et ressort de l'autre. Par contre, dans la disposition verticale, les deux robinets d'entrée et de sortie d'argon sont placés du même côté impliquant ainsi une vidange d'air médiocre. Cette disposition horizontale laisse entrevoir également la possibilité d'agrandissement du réacteur, en vue d'un développement à plus grande échelle de la manipulation, comme elle permet d'ajuster avec plus de souplesse les différents éléments du dispositif.

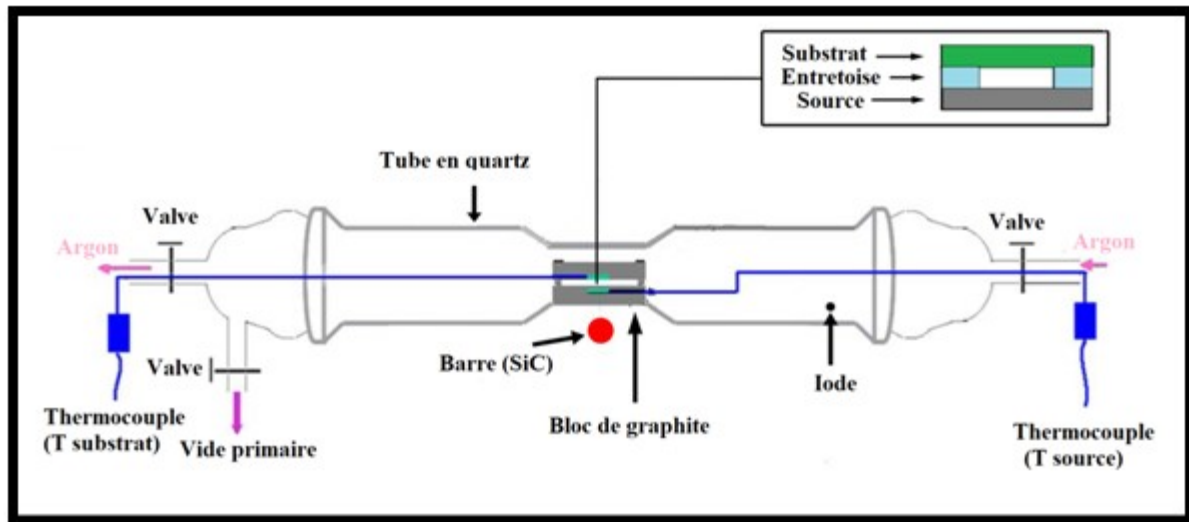


Figure 3.3 : Schéma de principe du réacteur CSVT horizontal [2].

Ce dispositif est constitué des éléments suivants :

- Un réacteur cylindrique dont la longueur peut varier de 20 à 30 cm. La variation de la longueur du réacteur est l'une des manières de faire varier la pression d'iode, puisque celle-ci est déterminée à partir de la température du point le plus froid du réacteur où s'établit un équilibre liquide-vapeur. Un réacteur court permet d'obtenir des pressions d'iodures importantes.
- Une zone de réaction fabriquée en graphite et constituée de deux supports pour loger la source et le substrat (Figure 3.4).
- La source est une pastille en poudre de CIGS circulaire d'un millimètre d'épaisseur. Elle est obtenue à partir d'un lingot de CIGS broyé et compacté à l'aide d'une presse hydraulique.
- Le substrat est du verre sodocalcique découpé exactement au diamètre intérieur de la zone de réaction.
- Une entretoise en quartz sous forme de bague de 0,5 à 2 mm d'épaisseur, permet de fixer la distance entre la source et le substrat et d'instaurer un gradient de température de 30 °C à 90 °C adéquat pour un transport optimal.
- Un système de chauffage constitué d'une barre en SiC contrôlée par un système de régulation. Parfois le système de chauffage peut être équipé soit de deux lampes soit d'une résistance chauffante pour améliorer l'homogénéité du chauffage et varier la pression d'iode.

- Deux thermocouples permettent de suivre instantanément la température du substrat et celle de la source.
- Une jauge pour mesurer la pression.
- Une faible quantité d'iode solide (agent de transport), de pureté 6N, est introduite dans le réacteur.
- Le réacteur est relié à une pompe à palettes pour établir un vide primaire et une bouteille d'argon scientifique pour nettoyer l'enceinte à travers deux robinets.

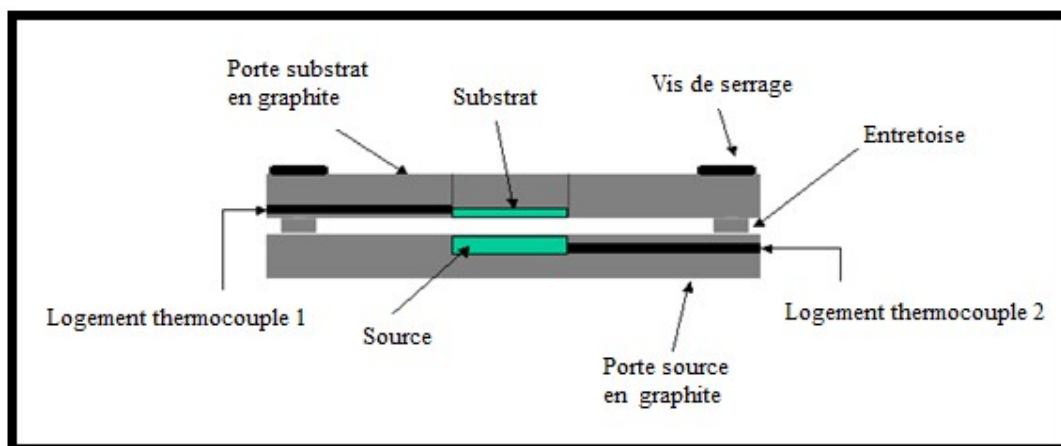


Figure 3.4 : La zone de réaction du réacteur CSVT [2].

3.3.2. La technique CSVT en réacteur ouvert

La technique CSVT en réacteur ouvert (en anglais, vacuum free CSVT) est une technique qui ne nécessite pas de vide, un simple balayage du tube par un flux de gaz inerte (argon) suffit. Le réacteur est constitué d'un tube ouvert en quartz disposé horizontalement d'un diamètre intérieur de 3,5 cm et d'une longueur de 40 cm. L'entrée du tube est composée de deux ouvertures permettant la circulation de l'argon et dont la fermeture se fait au moyen des valves V1 et V2 (Figure 3.5). Les pressions d'argon à travers V1 et V2 sont identiques et sont maintenues entre 1,5 et 2 bars permettant ainsi, le transport de l'iode gazeux dans le tube. L'autre extrémité du tube est dotée d'une sortie de gaz qui reste ouverte tout le long du dépôt. La source est constituée du matériau à déposer pressé à la main puis placé dans un creuset en graphite. Elle est séparée du substrat, placé au dessus d'elle, par une entretoise en verre de 2 mm d'épaisseur. Les deux sont chauffés par une barre en forme de U en Khantal, placée juste en dessous du creuset. Au début de la montée en température du système, V1 est

ouverte et V2 est fermée. Le premier flux d'argon contourne la source d'iode et chasse l'air du réacteur. Par conséquent, aucune vapeur d'iode n'est présente dans le tube. Après stabilisation de T_s , V1 est fermée et V2 est ouverte permettant au deuxième flux d'argon de transporter l'iode vapeur à l'intérieur du tube. Après le dépôt, les valves sont fermées lors de l'étape de refroidissement, et aucune autre vapeur d'iode supplémentaire n'est transportée. Ce dispositif a été utilisé par Konan et al. [22] et par F. Chouia et al. [23] pour le dépôt de couches minces de CIS sur substrat en pyrex. Les couches sont déposées à des températures de source allant de 400 °C à 600 °C. Pour se faire, l'iode est chauffé à une température de maintien de 30 °C, le gradient de température entre la source et le substrat est de 100 à 180 °C, ($T_d < T_s$) et le temps de dépôt de 1 à 3 heures. Les épaisseurs des couches varient de 0,5 à 0,9 μm . Les résultats obtenus des différentes caractérisations montrent que les meilleurs dépôts sont obtenus pour T_s allant de 450 à 500 °C et pendant une durée de 3 heures [22]. Pour $T_s = 550$ °C, les couches obtenues sont polycristallines et de structure chalcopyrite avec la présence de la phase principale CIS, mais avec des inclusions des phases secondaires Cu_2Se et In_6Se_7 , dont la présence peut être attribuée à la non stœchiométrie des couches [23].

Le principe ainsi que les conditions de dépôt sont très différents de ceux utilisés dans la CSVT en réacteur fermé. Le gradient de température est très grand et la durée de dépôt est très longue et les couches obtenues sont en général contaminées par l'iode.

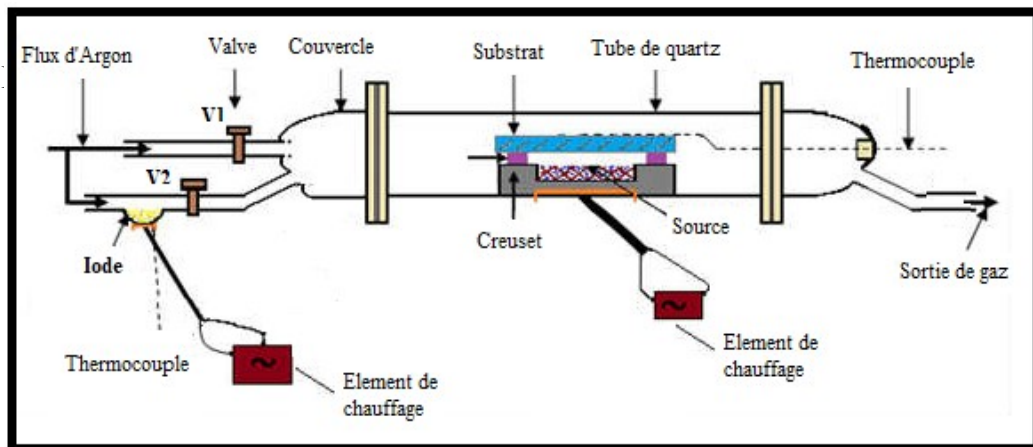


Figure 3.5 : Schéma de principe du réacteur CSVT ouvert [22].

3.3.3. Réalisation du vide

Déposer des couches minces dans un réacteur clos s'avère être un autre avantage de la CSVT. En effet, on peut imposer une dépression dans le réacteur augmentant ainsi, la pression

d'iode et de ce fait le taux de dépôt du matériau source sur la cible tout en diminuant, par la même occasion, le temps de dépôt qui passe aisément de plusieurs heures à environ 30 minutes.

Néanmoins, pour éviter toute oxydation, il faut chasser l'air présent dans le réacteur. Pour cela un vide est habituellement réalisé par pompage ou plutôt, par un groupe de pompage qui se fait en deux étapes essentielles :

- un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} atm moyennant le plus souvent une pompe à palettes (Figure 3.6).
- un vide poussé ou vide secondaire, ($10^{-6} - 10^{-7}$ atm), réalisé par une pompe secondaire telle une pompe à diffusion d'huile (Figure 3.7). Cette dernière nécessite un entretien constant, un chauffage préalable et un refroidissement postérieur à l'expérience. Cet appareillage est sophistiqué, car sa tâche est difficile : le pompage est d'autant plus délicat que le nombre de molécules à chasser en dehors du réacteur diminue. Les molécules se raréfient, leur libre parcours moyen s'allonge et leur trajectoire devient incertaine, ce qui rend leur aspiration hors du réacteur très difficile.

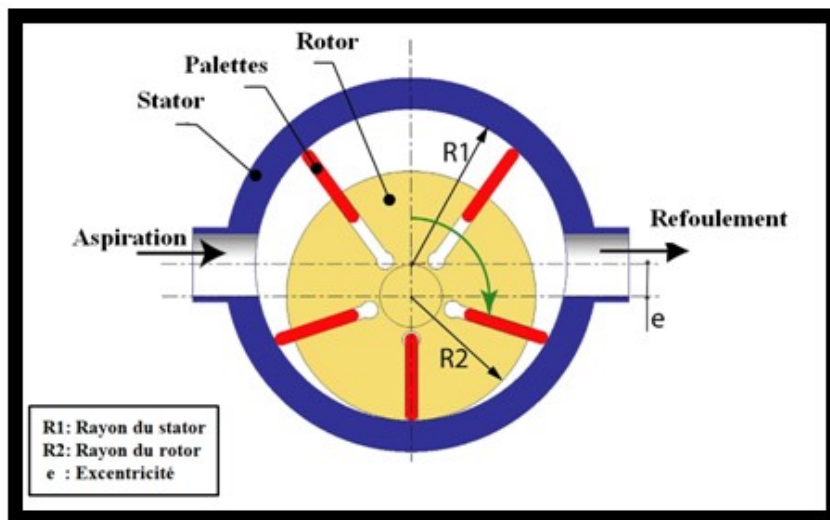


Figure 3.6 : Schéma synoptique d'une pompe à palettes.

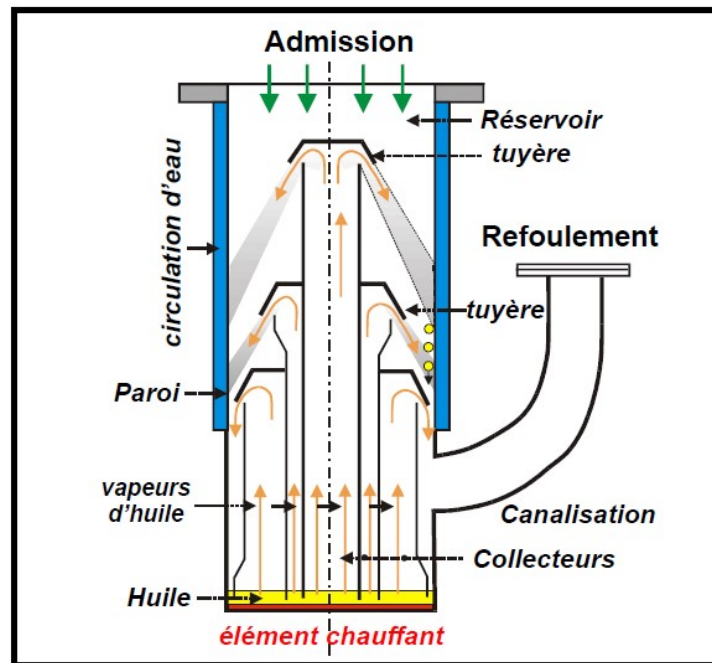


Figure 3.7 : Schéma synoptique d'une pompe à diffusion d'huile.

3.4 Procédé de dépôt par la technique CSVT

Le dépôt des couches minces par la technique CVD à courte distance s'effectue par l'évaporation du matériau source à l'aide d'un agent de transport. Elle utilise une distance source-substrat de l'ordre du millimètre. La source se présente sous forme d'une pastille, obtenue à partir d'une poudre de matériau passé sous une presse hydraulique, d'une épaisseur de 1mm. La source et le substrat, qui va recevoir le dépôt, sont placés face à face et séparés par une entretoise en quartz servant à la fois de base et de séparateur entre eux.

Au niveau de la source, on chauffe le système jusqu'à une température T_s , provoquant la réaction de l'iode sur le matériau à évaporer le décomposant ainsi en molécules gazeuses (iodures et sélénium gazeux) selon les réactions chimiques susceptibles d'exister. Cette phase gazeuse se transporte sur la courte distance qui sépare la source du substrat. Ce dernier étant à une température T_d , plus faible que T_s . Le gradient créé par ces deux températures induit le déplacement des réactions chimiques dans le sens inverse [17-21]. Par conséquent, ceci entraîne la décomposition de la phase gazeuse et la croissance de la phase solide au niveau du substrat (Figure 3.8).

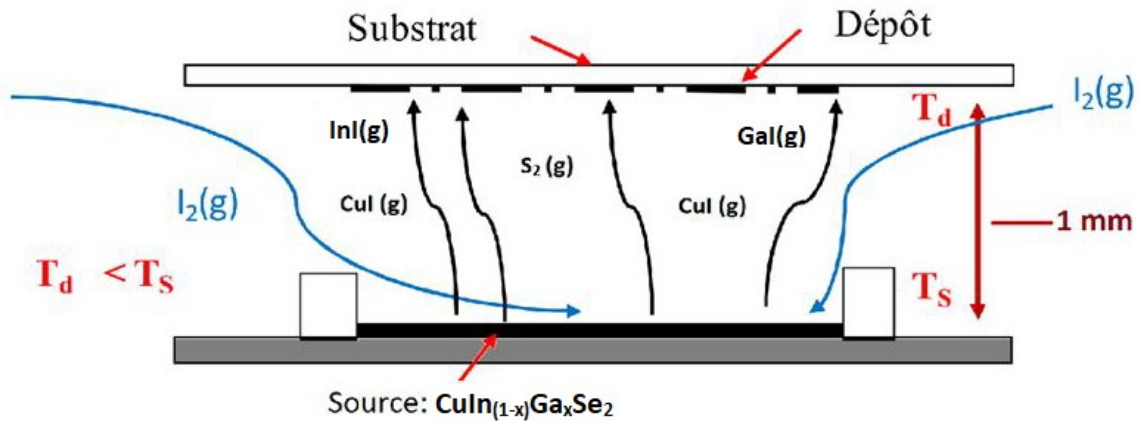


Figure 3.8 : Schéma de la zone de réaction dans le réacteur CSVT.

3.5 Etude thermodynamique du système : Cu-In-Ga-Se-I

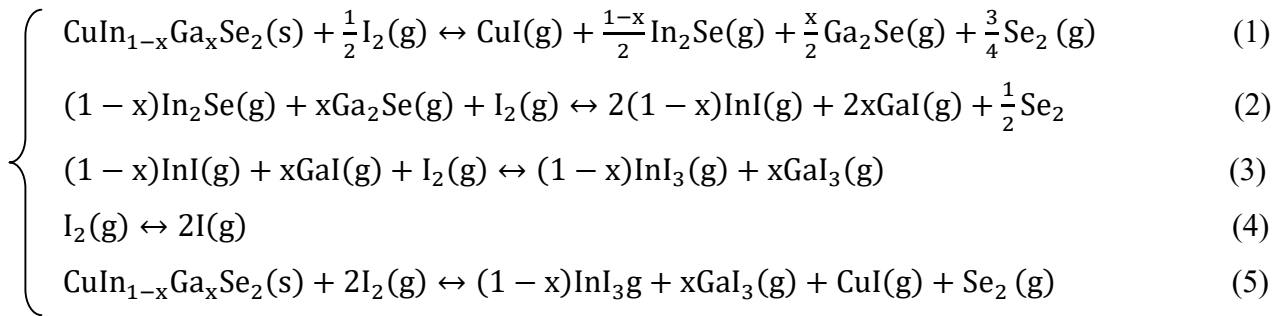
L'hypothèse de l'existence d'un équilibre thermodynamique entre une phase gazeuse et une autre solide veut dire qu'on est toujours dans le cycle vaporisation-condensation. L'application de cette hypothèse à la CSVT obligerait la production de la phase solide.

Les paramètres influençant généralement l'équilibre sont les suivants :

- ✓ les concentrations des divers constituants ou leurs pressions partielles, s'ils sont gazeux ;
- ✓ la pression totale exercée sur le système ;
- ✓ la température.

Les réactions chimiques qui se produisent dans le réacteur CSVT lors du dépôt de couches minces de CIGS sont nombreuses. Les principaux composés en phase gazeuse sont : CuI , InI , InI_3 , GaI , GaI_3 , Se_2 et I_2 . D'autres composés peuvent aussi se former comme : CuI_2 , In_2Se_3 , InSe , Ga_2Se_3 , GaSe . Cependant, CuI_2 est très instable, même à température ambiante, et les autres ne participent pas à la phase gazeuse vu qu'elles sont à l'état solide aux températures envisagées pour l'expérience.

Pour aboutir aux conditions optimales de dépôt, on procède d'abord par le calcul des pressions partielles des différentes espèces gazeuses au niveau de la source et du substrat en tenant compte des équations chimiques proposées et de leurs constantes d'équilibre respectives. Le calcul se fait suite à la détermination de la réaction prépondérante du transport, obtenue par comparaison des constantes d'équilibre des différentes réactions chimiques possibles. Les réactions qui concernent cette étude sont au nombre de cinq et constituent le système suivant :



Pour déterminer les constantes d'équilibre nécessaires au calcul des pressions partielles des espèces gazeuses, il faut connaître, à priori, les valeurs des enthalpies standards de formation et les entropies standards, à 298K. Les valeurs de quelques espèces sont regroupées dans le tableau suivant [18] :

| Espèce | $\Delta H_f^0(298)$ (J/mole) | $S^0(298)$ (J/mole/K) |
|-------------------------|------------------------------|-----------------------|
| CuI (g) | 259414 | 255,592 |
| GaI (g) | 20460 | 259,803 |
| InI (g) | 26500 | 267,341 |
| GaI ₃ (g) | -150833 | 390,911 |
| InI ₃ (g) | -104000 | 400,335 |
| Ga ₂ Se(g) | 96232 | 315,365 |
| In ₂ Se(g) | 144300 | 329,590 |
| Se ₂ (g) | 144934 | 247,233 |
| I ₂ (g) | 62421 | 260,685 |
| I(g) | 106762 | 180,673 |
| CuInSe ₂ (s) | -49820 | 158 |
| CuGaSe ₂ (s) | -94620 | 147 |

Tableau 3.1 : Valeurs des enthalpies standards de formation et des entropies standards à 298K.

3.5.1. Exemple de calcul

On se propose de calculer la constante d'équilibre K_4 de la réaction (4) : $I_2(g) \leftrightarrow 2 I(g)$

$$K_4(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_4^0(T)}{RT}\right)$$

La relation d'Ellington [25], permet d'écrire :

$$\Delta G_R^0(T) = \Delta H_R^0(T) - T\Delta S_R^0(T) \quad (3.1)$$

Les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction s'expriment en fonction de leurs valeurs standard de formation des divers composés A de la réaction, $\Delta H_f^0(A, T)$ et $\Delta S_f^0(A, T)$, respectivement, à la température considérée, pondérés par leurs coefficients stœchiométriques respectifs. En plus, une simplification connue comme l'approximation d'Ellingham [24], admet que $\Delta H_R^0(T)$ et $\Delta S_R^0(T)$ sont négligeables devant $T\Delta S_R^0(T)$, autrement dit :

$$\Delta H_R^0(T) \approx \Delta H_R^0(298K)$$

$$\Delta S_R^0(T) \approx \Delta S_R^0(298K)$$

D'où l'expression simplifié de $\Delta G_R^0(T)$:

$$\Delta G_R^0(T) = \Delta H_R^0(298K) - T\Delta S_R^0(298K) \quad (3.2)$$

L'application à la réaction (4), donne :

$$\Delta G_4^0(T) = \Delta H_4^0(298K) - T\Delta S_4^0(298K)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_4^0(298K) = 2 \Delta H_f^0(I, 298K) - \Delta H_f^0(I_2, 298K) \\ \quad \quad \quad = 2.106762 - 62421 \\ \Delta H_4^0(298K) = 151103 \quad \text{J/mole} \end{array} \right.$$

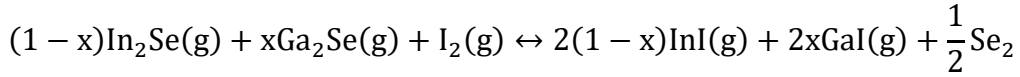
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_4^0(298K) = 2 S^0(I, 298K) - S^0(I_2, 298K) \\ \quad \quad \quad = 2.180,673 - 260,685 \\ \Delta S_4^0(298K) = 100,66 \text{ J/mole/K} \end{array} \right.$$

$$\Delta G_4^0(T) = 151103 - 100,661.T(\text{J/mole})$$

$$K_4(T) = \exp\left(\frac{-151103 + 100,661.T}{8,314.T}\right)$$

Par contre pour les composés dépendant de la composition x et de la température T , le calcul est similaire, mais un peu complexe.

Par exemple pour la réaction (2) :



$$K_2(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_2^0(T)}{RT}\right)$$

$$\Delta G_2^0(T) = \Delta H_2^0(298\text{K}) - T\Delta S_2^0(298\text{K})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_2^0(298\text{K}) = \left\{ 2(1-x)\Delta H_f^0(\text{InI}, 298\text{K}) + 2x\Delta H_f^0(\text{GaI}, 298\text{K}) + \frac{1}{2}\Delta H_f^0(\text{Se}_2, 298\text{K}) \right\} - \\ \quad \left\{ \Delta H_f^0(\text{I}_2, 298\text{K}) + (1-x)\Delta H_f^0(\text{In}_2\text{Se}, 298\text{K}) + x\Delta H_f^0(\text{Ga}_2\text{Se}, 298\text{K}) \right\} \\ \Delta H_2^0(298\text{K}) = -81254 + 35988x \quad \text{J/mole} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_2^0(298\text{K}) = \left\{ 2(1-x)S^0(\text{InI}, 298\text{K}) + 2xS^0(\text{GaI}, 298\text{K}) + \frac{1}{2}S^0(\text{Se}_2, 298\text{K}) \right\} \\ \quad - \left\{ S^0(\text{I}_2, 298\text{K}) + (1-x)S^0(\text{In}_2\text{Se}, 298\text{K}) + xS^0(\text{Ga}_2\text{Se}, 298\text{K}) \right\} \\ \Delta S_2^0(298\text{K}) = 60,0235 - 0,851x \text{ J/mole/K} \end{array} \right.$$

$$\Delta G_2^0(x, T) = (-81254 + 35988.x) - (60,0235 - 0,851.x).T$$

$$K_2(x, T) = \exp\left(\frac{(81254 - 35988.x) + (60,0235 - 0,851.x).T}{8,314.T}\right)$$

D'autre part, les valeurs de $\Delta H_f^0(T)$ et $\Delta S_f^0(T)$ n'étant pas connu pour les composés mixtes $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, les constantes K_1 et K_5 ne sont calculables que pour les valeurs extrêmes $x = 0$ et $x = 1$ qui correspondent aux composés CuInSe_2 et CuGaSe_2 , et dont les valeurs ont été estimées par la coïncidence des courbes théoriques avec les courbes expérimentales du taux de transport [18].

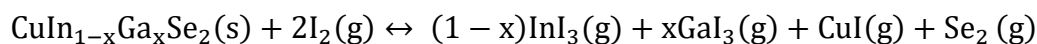
Le calcul des constantes d'équilibre (K_1 à K_5) à différentes températures ($T=300\text{K}$, $T=843\text{K}$ et $T=1000\text{K}$), et pour une valeur de la composition, $x=0,3$, a été retranscrit dans le tableau (3.2).

| Composé | $T(\text{K})$ | K_1 | K_2 | K_3 | K_4 | K_5 |
|--|---------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| CuInSe_2 $x = 0$ | 300 | 5.10^{-64} | 5.10^{17} | 8.10^{26} | 9.10^{-22} | 3.10^{-28} |
| | 843 | 1.10^{-12} | 4.10^8 | 2.10^5 | 8.10^{-5} | 5.10^{-3} |
| | 1000 | 4.10^{-8} | 6.10^7 | 3.10^3 | 2.10^{-3} | 8.10^{-1} |
| $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ $x = 0.3$ | 300 | - | 6.10^{15} | 1.10^{29} | 9.10^{-22} | - |
| | 843 | - | 8.10^7 | 1.10^6 | 8.10^5 | - |
| | 1000 | - | 2.10^7 | 1.10^4 | 2.10^{-3} | - |
| CuGaSe_2 $x = 1$ | 300 | 2.10^{-67} | 2.10^{11} | 8.10^{33} | 9.10^{-22} | 8.10^{-28} |
| | 843 | 1.10^{-13} | 2.10^6 | 5.10^7 | 8.10^{-5} | 9.10^{-3} |
| | 1000 | 5.10^{-9} | 7.10^5 | 3.10^5 | 2.10^{-3} | 1 |

Tableau 3.2 : Constantes d'équilibre des réactions à différentes températures.

Les valeurs reportées dans ce tableau permettent d'interpréter l'influence de la température sur les constantes d'équilibre. Comme on peut le voir, à température ambiante, les réactions (1) et (5) qui peuvent réaliser le dépôt, sont très pénalisées. Les constantes d'équilibre de la première sont toujours plus faibles que celles de la cinquième. Il n'y aura pas donc de dépôt à cette température. Le système doit être évidemment chauffé. La valeur importante de K_2 associée à la faible valeur de K_1 , permettent de déduire que les espèces $\text{In}_2\text{Se}(\text{g})$ et $\text{Ga}_2\text{Se}(\text{g})$ sont très peu présentes dans le système dans le sens où elles se forment en petites quantités et se consomment en grande quantité. D'autres parts, les phases gazeuses InI_3 et GaI_3 sont présentes en quantité suffisante dans la réaction (5). De la comparaison entre les constantes K_1 et K_5 , on peut déduire que c'est la réaction (5) qui domine le dépôt, où 2 moles de $\text{I}_2(\text{g})$ réagissent avec une mole du composé solide. En effet, la réaction (1) a une constante en 10^{-12} , alors que la réaction (5) a une constante en 10^{-3} .

La réaction (5) est donc l'équation chimique prépondérante dans le système :



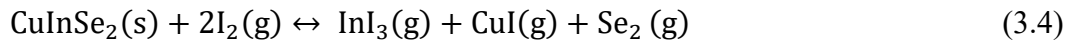
3.5.2. Relation entre la constante d'équilibre et les pressions partielles

La constante d'équilibre, $K = K_5$, de la réaction prépondérante est exprimée en fonction des pressions partielles des composés gazeux présents dans la zone de réaction, comme suit :

$$K = \frac{P_{CuI} P_{GaI_3}^x P_{InI_3}^{1-x} P_{Se_2}}{P_{I_2}^2} \quad (3.3)$$

Comme il a été mentionné plus haut, selon ce modèle, les données thermodynamiques concernant le composé $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ne sont pas connues pour $x \neq 0$ et $x \neq 1$, mais pour comprendre les phénomènes de transport ayant lieu dans le réacteur, ce modèle a étudié comme exemple le composé $CuInSe_2$.

La réaction est donc:



La constante d'équilibre K devient plus simple :

$$K = \frac{P_{CuI} P_{InI_3} P_{Se_2}}{P_{I_2}^2} \quad (3.5)$$

Selon ce modèle thermodynamique, le taux de transport de $CuInSe_2$ est égal au taux de transport de CuI . La condition de la stœchiométrie impose alors pour les pressions partielles des composés gazeux en présence :

$$P_{CuI} = P_{InI_3} = P_{Se_2} \quad (3.6)$$

Par conséquent :

$$P_{CuI} = P_{InI_3} = P_{Se_2} = (kP_{I_2}^2)^{\frac{1}{3}} \quad (3.7)$$

D'autres parts, la somme des pressions partielles de la phase gazeuse dans la zone de réaction, soit à la source s , soit au substrat d , est égale à la somme de la pression de vapeur saturante $P_{I_2}^{sat}$ d'iode et de la pression de l'argon P_{Ar} dans le réacteur.

$$P_{CuI}^s + P_{Se_2}^s + P_{InI_3}^s + P_{I_2}^s = P_{CuI}^d + P_{Se_2}^d + P_{InI_3}^d + P_{I_2}^d = P_{I_2}^{sat} + P_{Ar} \quad (3.8)$$

Le couplage des équations (3.6) et (3.7) conduit à la relation :

$$3K_s^{1/3}(P_{I_2}^s)^{2/3} + P_{I_2}^s = 3K_d^{1/3}(P_{I_2}^d)^{2/3} + P_{I_2}^d = P_{I_2}^{sat} + P_{Ar} \quad (3.9)$$

La notation K_s (respectivement K_d) désigne la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles à la source (respectivement au substrat).

Une méthode d'estimation de la pression de vapeur saturante de I_2 , consiste à prendre la température du tube au point le plus froid, où s'établit un équilibre solide-vapeur pour l'iode. La formation de petits cristaux d'iode à cet endroit le prouve. L'expression de cette pression est donnée par la relation suivante :

$$\log P_{I_2}^{sat} (mmHg) = \frac{-341,71}{T(K)} - 0,3523 \log T(K) - 1,301 \cdot 10^{-3} T(K) + 12,1891 \quad (3.10)$$

Par mesure à l'aide d'un thermocouple de la température où cristallise l'iode, on peut déterminer la pression saturante de l'iode $P_{I_2}^{sat}$. C'est un paramètre essentiel qui influence la morphologie des couches. Si $P_{I_2}^{sat}$ est grande, les cristaux sont gros ($> 5 \mu m$) et le taux de dépôt est important. Si par contre, on veut obtenir des couches formées de petites cristallites (< 2 à $3 \mu m$), il faut éviter que cette pression soit trop forte. La méthode du point froid permet de limiter $P_{I_2}^{sat}$, et ce en provoquant un équilibre S-V : l'excès d'iode se transforme alors en solide.

On peut déterminer la pression partielle de I_2 dans le réacteur en connaissant $K = K_s$ en fonction de la température pour le $CuInSe_2$, $P_{I_2}^{sat}$ et P_{Ar} . Et usant de la relation (3.6), on peut calculer toutes les pressions partielles des composés gazeux.

3.5.3. Pressions partielles dans le réacteur CSVT

Dans le réacteur CSVT, les pressions partielles des espèces gazeuses sont très faibles. Le matériau qui constitue la source reste toujours en excès par rapport à l'iode. La pression de l'iode dans le réacteur est donnée par la loi des gaz parfaits :

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2} \cdot R}{V} \quad (3.11)$$

Du fait que la présence du gaz d'argon n'a aucune influence sur l'équilibre thermodynamique du système (puisque son nombre de moles restera constant), et en supposant que le réacteur soit rempli par ce dernier et d'une petite quantité d'iode gazeux, la pression totale dans le réacteur est prise égale à 1 atm et peut être donnée par la relation suivante:

$$P_T = P_{I_2} + P_{Ar} = 1 \text{ atm} \quad (3.12)$$

La pression partielle P_{I_2} peut être déduite par l'application de la loi de Dalton:

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_{I_2} + n_{Ar}} P_T \quad (3.13)$$

Le nombre de moles et la pression partielle étant proportionnels, toute variation de cette dernière est obtenue suite à la variation du nombre de moles.

3.6 Prédiction thermodynamique et vérification expérimentale du système : Cu-In-Ga-Se-I

Le système chimique Cu-In-Ga-Se-I a été étudié et simulé par Abounachit et al. [25], en utilisant le programme SOLGASMIX sous MATLAB. L'étude commence d'abord par chercher l'ensemble des composés chimiques qui découlent des cinq atomes formant ce système. Ce nombre est très important du fait que plusieurs phases (solide, liquide, gaz) peuvent théoriquement exister.

Pour chaque température et pression d'iode choisies, le programme évalue la composition du mélange et la nature du dépôt à l'équilibre. Ainsi les valeurs optimales de la température opérationnelle et de la pression d'iode qui permettent l'obtention d'un bon dépôt et de prédire d'éventuelles impuretés dans les couches élaborées peuvent être déduites.

Dans leur modèle thermodynamique, pour lequel nous avons opté dans notre travail, un nombre de 48 composants chimiques, y compris le CIGS, et comprenant plus qu'un élément à base de Cu, In, Ga, Se et I, sont considérés sous forme de trois phases (Tableau 3.3) [25] :

| Dépôt envisagé | Système | Phases | Nombre d'espèces |
|---|---------------|---|------------------|
| $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ | Cu-In-Ga-Se-I | $\text{GaI}_3, \text{GaI}, \text{InI}_3, \text{InI}, \text{CuI}, \text{I}_2, \text{I}, \text{Se}_2, \text{In}_2\text{Se}, \text{Ga}_2\text{Se}, \text{Ga}, \text{Cu}, \text{Cu}_2, \text{In}, \text{Se}, \text{CuSe}, \text{Ga}_2\text{I}_6, \text{Se}_3, \text{Se}_4, \text{Se}_5, \text{Se}_6, \text{Se}_7, \text{Se}_8.$ | 23 |
| | | $\text{Cu}, \text{CuI}, \text{InI}, \text{In}, \text{Cu}_2\text{Se}, \text{CuSe}, \text{GaSe}, \text{Ga}_2\text{Se}_3, \text{In}_2\text{Se}_3, \text{In}_2\text{Se}, \text{InSe}, \text{InI}_3, \text{GaI}_3, \text{CuSe}_2, \text{In}_6\text{Se}_7, \text{CuInSe}_2, \text{CuGaSe}_2, \text{Cu}_3\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2.$ | 18 |
| | | $\text{In}, \text{Ga}, \text{Se}, \text{InI}, \text{InI}_3, \text{CuI}, \text{Cu}_2\text{Se}.$ | 07 |

Tableau 3.3 : Les différentes espèces proposées pour modéliser le système chimique Cu-In-Ga-Se-I [25].

Les valeurs de l'énergie libre utilisées pour les différentes espèces en fonction de la température sont issues de la base de données : Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) [26]. Cependant, la valeur de l'énergie libre de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ n'est pas connue. Pour y remédier, l'approximation suivante est proposée: la valeur de l'énergie libre est estimée en considérant la proportion molaire de chaque élément contenu dans $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ [25].

$$\Delta G(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2) = 0,7\Delta G(\text{CuInSe}_2) + 0,3\Delta G(\text{CuGaSe}_2) \quad (3.14)$$

En prenant en considération les valeurs opérationnelles de la température et de la pression d'iode citées dans la littérature [14-21], il devient facile de limiter cette étude thermodynamique à une plage de température de 350 à 600 °C et une pression d'iode allant de 30 à 35 KPa [25]. Les résultats issus des différents calculs effectués par le programme de simulation, sont regroupés dans le tableau (3.4) [25].

La simulation fournit les valeurs optimales de prédiction de la température et de la pression d'iode pour le dépôt du CIGS stœchiométrique. Néanmoins, la qualité des couches obtenues est amoindrie par des éléments indésirables tels que le CuI. Ces résultats sont en accord raisonnable avec les observations expérimentales trouvées dans la littérature [14,18, 20, 21].

Une première conclusion à tirer de cette étude est que l’outil thermodynamique a permis de mieux cerner les conditions optimales de production de CIGS. Les essais expérimentaux de ces conditions ont été très fructueux. Les intervalles de température et de pression pour produire des couches minces de bonne qualité sont : 400° - 600 °C et 0,2 - 14 kPa, respectivement.

| Température de la source (°C) | Gamme de la pression d'iode (KPa) | Possibilité de dépôt de CIGS | Phases secondaires |
|-------------------------------|---|---|---|
| 350 | Toutes les pressions | Pas possible | Ga ₂ Se ₃ , InSe |
| 400 | 5.8 < P _{I2} < 14 P _{I2} < 5.8 P _{I2} > 13 | Possible (≈85%) Possible (< 85%) Possible (< 85%) | CuI, Ga ₂ Se ₃ Ga ₂ Se ₃ , InSe CuI |
| 425 | 5.2 < P _{I2} < 13 P _{I2} < 5.2 P _{I2} > 13 | Possible (≈85%) Possible (< 85%) Possible (<85%) | CuI, Ga ₂ Se ₃ Ga ₂ Se ₃ , InSe CuI |
| 450 | P _{I2} < 4.5 P _{I2} > 4.5 | Possible (100%) Possible (< 100%) | CuI, In ₂ Se ₇ |
| 475 | P _{I2} < 5.3 P _{I2} > 5.3 | Possible (100%) Possible (< 100%) | CuI |
| 500 | P _{I2} < 5.5 P _{I2} > 5.5 | Possible (100%) Possible (< 100%) | CuI |
| 525 | P _{I2} < 14 P _{I2} > 14 | Possible (100%) Possible (<100%) | CuI |
| 550 | P _{I2} < 14 P _{I2} > 14 | Possible (100%) Pas possible | |
| 600 | P _{I2} < 0.2 P _{I2} > 0.2 | Possible (<100%) Pas possible | CuI, In ₂ Se ₇ |

Tableau 3.4. Température opérationnelle de la source et plage de pression d'iode optimales pour le dépôt de CIGS [25].

3.7 Synthèse du matériau massif de CIGS

Le matériau qu'on souhaite déposer en couches minces est sous forme de poudre dont les grains sont de différentes tailles. Ce genre de matériau n'existe pas dans le commerce. Pour l'obtenir, il faut l'élaborer d'abord sous forme de lingot puis le réduire en poudre en le broyant. La technique utilisée est celle du refroidissement lent et programmé du bain fondu. C'est une méthode qui consiste à réaliser un composé par fusion à partir d'éléments chimiques à l'état solide. Plusieurs étapes sont nécessaires pour arriver au composé souhaité.

3.7.1. Etude Stœchiométrique

Pour synthétiser le massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ il est indispensable d'étudier préalablement sa stœchiométrie et de considérer les proportions exactes des différents éléments le constituant. Pour ce faire, on commence par choisir une masse arbitraire de cuivre (Cu) à partir de laquelle, on détermine celles des autres constituants. Pratiquement le cuivre se présente sous forme de petites barrettes cylindriques pesant entre 3 et 4 grammes et une seule de ses barrettes suffit à synthétiser une quantité satisfaisante de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$.

Afin d'élaborer un matériau non contaminé, les différents constituants sont pris avec une pureté de 5N (99,999 %). Le cuivre subit, en plus, un décapage préalable par électrolyse pour éliminer la couche d'oxyde de cuivre qui se forme à sa surface. Pour cela, la barrette est trempée dans un électrolyte d'acide phosphorique H_3PO_4 dilué à 10 %, et qui fait office de cathode, alors que, l'anode est une plaque de cuivre quelconque. Cette dernière est alors le siège d'une réduction de Cu en $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$, et du Cu se déposera sur la barrette par la réaction inverse. La barrette prend alors une coloration plus claire et mate, celle du cuivre pure. Elle est ensuite rincée à l'eau déionisée et séchée. Le cuivre est alors pesé : $m_{\text{Cu}} = 3,5571\text{g}$.

La formule $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ indique la composition en moles du composé. Le sélénium (Se) est deux fois plus présent, il présente à lui seul 50 % de la structure ; le cuivre, quant à lui, a une molarité de 1, il est présent à 25 %, alors que, l'indium (In) et le gallium (Ga) représentent les 25 % restant. Le Ga prend 30 % de ces 25 %, donc 7,5 %. La proportion de In est, donc de 17,5 %. Pour obtenir le lingot $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ stœchiométrique, il faut que l'égalité en nombre molaire suivante soit respectée :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Ga}}}{x} = \frac{n_{\text{In}}}{1-x} = \frac{n_{\text{Se}}}{2} \quad (3.15)$$

$$\text{Soit : } \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{m_{Ga}}{xM_{Ga}} = \frac{m_{In}}{(1-x)M_{In}} = \frac{m_{Se}}{2M_{Se}} \quad (3.16)$$

m : la masse de l'élément chimique;

M : la masse molaire de l'élément chimique.

Connaissant les masses molaires des différents constituants, on peut aisément déterminer leurs masses respectives. Le tableau ci-dessous résume les résultats issus des différents calculs accomplis. La pesée de quantités aussi précises étant délicate, le tableau ci-dessous fait figurer également, les valeurs réellement prises pour l'expérience.

| 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 théorique (g) | – | 1,1707 | 4,4988 | 8,8393 |
| Masse mesurée (g) | 3,5571 | 1,1720 | 4,4964 | 8,8313 |
| Pureté en (%) | 99,99999 | 99,99999 | 99,99999 | 99,99999 |

Tableau 3.5. Données sur les constituants utilisés pour la synthèse du $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

3.7.2. Préparation du tube en quartz

Une fois les constituants pesés, ils sont introduits délicatement dans un tube cylindrique en quartz de 10 cm de longueur et environ 9 mm de diamètre dont l'une des extrémités est préalablement scellée au chalumeau (Figure 3.9). On commence par le sélénium, puis le gallium et l'indium et enfin le cuivre car c'est lui qui fond en dernier. Il se mélangera mieux aux autres s'il est au dessus. Un vide primaire est rapidement établi dans le tube à l'aide d'une pompe à palettes, suivi d'un vide secondaire, réalisé, lui, par une pompe turbomoléculaire. La gauge Penning qui a pour fonction la vérification de la pression, indique $P = 4 \times 10^{-5}$ Torr en fin d'opération. Ceci fait, l'autre extrémité du tube est scellée, on prenant bien soin de ne pas laisser d'air pénétrer. Cette opération évitera une éventuelle souillure du composé, notamment des oxydes.



Figure 3.9 : Tube en quartz contenant les différents constituants du CIGS et scellé au chalumeau.

3.7.3. Croissance du lingot

La croissance du lingot se fait dans un four de type **Carbolite** (Figure 3.10) basée sur la procédure du refroidissement lent programmé du bain fondu. Le tube en quartz est introduit dans le four constitué d'un tube chauffant en carbure de silicium (SiC) dans lequel est enchâssé un tube en céramique. Le tube en SiC est isolé par un corps métallique résistant aux hautes températures. La température du four est réglée par un régulateur PID (Proportionnelle Intégrale Différentielle) qui est commandé à son tour par un programmeur qui commande ce régulateur en contrôlant la température au centre du four à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié. La somme de la tension délivrée par le programmeur et de celle donnée par le thermocouple est maintenue constante à chaque instant par l'action du régulateur. Un thyristor est également présent pour fournir au four la puissance nécessaire au chauffage. La température est suivie par un enregistreur, qui donne la tension du thermocouple en fonction du temps.



Figure 3.10 : Four pour la synthèse du matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$.

La croissance du lingot se fait selon le profil thermique de synthèse en fonction du temps représenté sur la Figure 3.11. Les différents paliers sont introduits manuellement par l'opérateur.

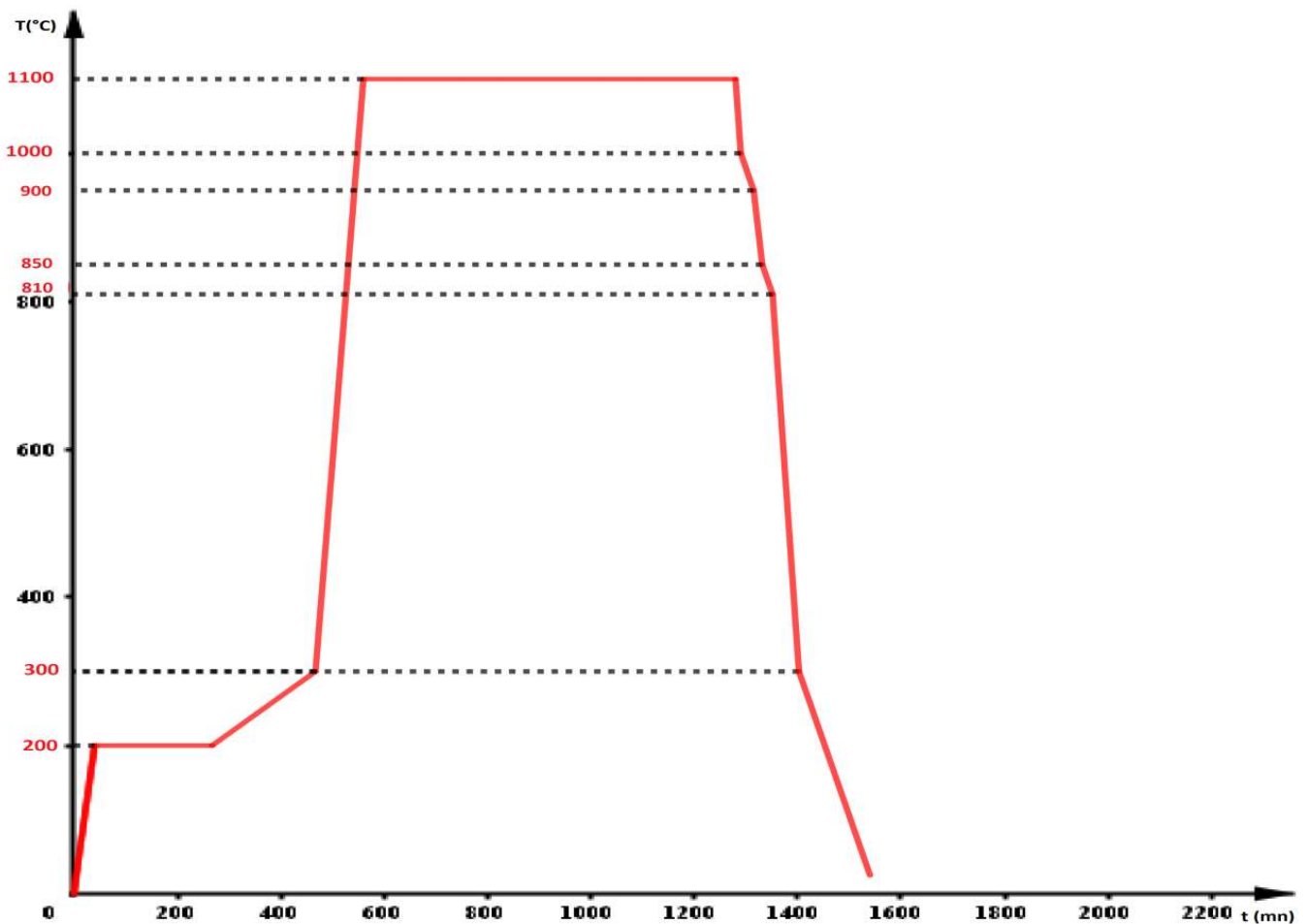


Figure 3.11 : Profil de température en fonction du temps utilisé pour la synthèse du matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$.

Le programme de chauffage du four est présenté ci-après :

Montée en température

0°C $\xrightarrow{40 \text{ mn}}$ 200°C : 5°C /mn (maintien à 200 °C pendant 4h)

200°C $\xrightarrow{3 \text{ h } 20 \text{ mn}}$ 300°C : 0,5 °C/mn

300°C $\xrightarrow{1 \text{ h } 20 \text{ mn}}$ 1100°C : 10°C/mn (maintien à 1100°C pendant 12h)

Descente en température

1100°C $\xrightarrow{10 \text{ mn}}$ 1000°C : 10°C / mn

1000°C $\xrightarrow{25 \text{ mn}}$ 950°C : 50 - 2°C / mn

950°C $\xrightarrow{16,6 \text{ mn}}$ 850°C : 100 - 6°C / mn

850°C $\xrightarrow{20 \text{ mn}}$ 810°C : 40 - 2°C / mn

810°C $\xrightarrow{51 \text{ mn}}$ 300°C : 10°C / mn

300°C $\xrightarrow{+12 \text{ h}}$ température ambiante

Une fois le processus de croissance terminé, le tube en quartz est extrait du four. On en retire un lingot de CIGS d'une longueur de ~ 4 cm.

3.7.4. Le broyage

Une partie du cristal obtenu est écrasée en petits morceaux puis en poudre. La poudre passe ensuite dans un broyeur à billes dont le diamètre dépend de la taille des grains que l'on souhaite obtenir. La taille moyenne obtenue est de 30 μm . Pour s'en assurer, on la fait passer dans un tamis à 40 μm pour ne conserver que les grains dont la taille est < 40 μm . La taille des grains influe beaucoup sur la morphologie des couches minces déposées. Plus on broie

fort et longtemps, plus les grains du matériau à déposer sont petits. Ainsi, la porosité du matériau est moins importante et le matériau massif réagit moins avec l'iode, d'où un dépôt formé de cristallites plus petites sur une seule couche homogène. Ces caractéristiques sont très intéressantes pour les applications recherchées, qui demandent des cristallites d'une dimension de l'ordre de 1 à 2 μm en structure colonnaire.

3.7.5. Le compactage

Pour le dépôt de couches minces on utilise comme source d'évaporation une pastille de poudre compactée. Et pour s'assurer qu'elle puisse rester solide et agglomérée et que le dépôt soit homogène, on comprime 2 grammes de poudre à l'aide d'une presse hydraulique à 260 bar. On obtient ainsi une pastille de 19 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur.



Figure 3.12: Pastille de CIGS obtenue après compactage

3.8 Dépôt des couches minces de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

Beaucoup de techniques ont été utilisées pour le dépôt de couches minces de CIGS comme : la co-évaporation, la pulvérisation cathodique, l'électrodéposition, l'évaporation éclair, etc. Bien qu'efficaces, toutes ces méthodes demeurent complexes et chères. En revanche, la technique CSVT est moins coûteuse dans le sens où le dépôt se fait sans pertes considérables de matière mais surtout sans la nécessité d'un vide secondaire. En plus, cette technique présente plusieurs avantages comme: la simplicité d'installation et la possibilité de dépôt en grande surface [14-17].

3.8.1 Préparation des substrats

Les couches minces ont été déposées sur des substrats isolants (verre sodo-calcique) et sur des électrodes transparentes en $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO).

Pour une excellente adhérence et une bonne homogénéité des dépôts de CIGS en couches minces, il est nécessaire que les substrats soient préalablement nettoyés. Pour cela, un protocole rigoureux doit être respecté avant chaque dépôt, de la façon suivante :

- ✓ Dégraissage, pendant 15 min, dans un bain ultrasonique d'HCl à 20% ;
- ✓ Rinçage abondant à l'eau déionisée ;
- ✓ Lavage dans un bain ultrasonique d'éthanol pendant 15 min ;
- ✓ Rinçage à l'eau déionisée ;
- ✓ et finalement, un séchage à 100 °C est effectué dans une étuve pendant 20 min.

Les substrats sont ensuite placés dans le réacteur sous vide où un pré-traitement sous un plasma d'argon est effectué pendant 5 min avant de lancer le dépôt.

3.8.2 Procédure de dépôt

Pour élaborer nos couches minces de CIGS, nous avons utilisé le réacteur CSVT horizontal fermé sous vide (Figure 3.3) développé par K. Djessas et al. à l'université de Perpignan.

La pastille préparée et les substrats nettoyés sont placés face à face dans la chambre de réaction en graphite. Ils sont séparés par une entretoise en quartz de 1mm d'épaisseur. Dans un premier temps, l'ensemble est introduit au centre du réacteur avec un grain d'iode de pureté 6N, situé juste à côté du matériau source et servant d'agent de transport chimique. Le réacteur est ensuite fermé et un vide primaire est réalisé à l'aide d'une pompe à palettes. Dans un deuxième temps, et dans le but d'éviter une éventuelle contamination du dépôt par l'oxygène résiduel dans le réacteur, un balayage d'argon est effectué pendant quelques minutes. Le réacteur est de nouveau fermé et un second pompage primaire est réalisé pour évacuer toutes traces d'argon à l'intérieur de celui-ci. Cette procédure est répétée plusieurs fois afin de s'assurer de l'absence de molécules d'oxygène dans le réacteur. Le vide est contrôlé par une jauge Pirani et sa valeur nominale est de 9.10^{-5} atm. Enfin, par l'intermédiaire du système de régulation, on fixe une température de dépôt pour chauffer toute la zone de réaction.

La réaction commence lorsque l'iode s'évapore et envahit tout le réacteur. Le gradient de température se stabilise après une durée d'environ 7 min. Il est de l'ordre de 50 °C. Ce n'est qu'à partir de là que le temps de dépôt est compté. La pression d'iode de travail est déterminée à partir de la température la plus faible dans le réacteur. Elle est localisée à l'extrémité de celui-ci où existe un équilibre vapeur-solide d'iode. Cet équilibre est souvent visualisé par la formation de petits cristaux d'iode. Ceci dit, on peut augmenter la pression d'iode en chauffant les extrémités du réacteur par des lampes halogènes.

3.9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons commencé par donner un bref historique de la technique CSVT utilisée dans notre travail pour le dépôt des couches minces de CIGS. Cette technique a des avantages particuliers à savoir : un appareillage très simple et peu coûteux. La courte distance séparant la source du substrat présente un autre avantage qui se traduit par un taux de dépôt élevé et une perte réduite de matière.

En outre, dans un système chimique, le contrôle de la température, de la pression, du nombre de moles de chaque espèce, etc. est l'une des approches couramment utilisées pour le choix des conditions opératoires adéquates qui mènent aux résultats désirés. Pour cela, plusieurs essais expérimentaux doivent être accomplis. Cette démarche s'avère longue et coûteuse. Pour y remédier une étude théorique préalable de la thermodynamique du système est nécessaire. Le modèle pour lequel nous avons opté dans ce travail, fournit la composition du mélange à l'équilibre thermodynamique du système Cu-In-Ga-Se-I et son évolution selon la température et la pression. Ceci nous a permis d'évaluer les conditions opératoires adéquates pour l'élaboration du composé $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ stœchiométrique en couches minces.

Après l'étude théorique et les différents calculs effectués qui ont permis d'aboutir aux conditions stœchiométrique et optimale de dépôt, nous avons pu faire croître un lingot de CIGS à l'aide du four tubulaire situé au niveau de notre laboratoire de recherche LEM de l'UFAS-1 en suivant la procédure du refroidissement lent programmé du bain fondu. L'opération en sa totalité a duré 24 heures. Le massif obtenu a permis, après broyage, l'obtention d'une poudre qui, après compactage, a servi à la réalisation d'une pastille constituant le matériau source que nous avons utilisé pour déposer nos couches minces de CIGS avec la technique CSVT. Les couches minces de CIGS obtenues ont une épaisseur d'environ 2 μm .

3.10 Références bibliographiques

- [1] J. L. Wu, Y. Hirai, T. Kato, H. Sugimoto, and V. Bermudez, “New world record efficiency up to 22.9% for Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cells,” in *7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-7)*, pp. 10–15, 2018.
- [2] A. Bouloufa, K. Djessas, and D. Todorovic, “Structural and optical properties of Cu (In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 82–87, 2009.
- [3] E. Sirtl, “Die ‘sandwich-methode’—Ein neues Verfahren zur herstellung epitaktisch gewachsener halbleiterschichten,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 24, no. 11, pp. 1285–1289, 1963.
- [4] F. H. Nicoll, “The Use of Close Spacing in Chemical-Transport Systems for Growing Epitaxial Layers of Semiconductors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 11, p. 1165, 1963.
- [5] P. H. Robinson, “Transport of gallium arsenide by a close-spaced technique,” *RCA Rev.*, vol. 24, no. 4, pp. 574–584, 1963.
- [6] G. E. Gottlieb and J. F. Corboy, “Epitaxial Growth of GaAs Using Water Vapor,” *RCA Rev.*, vol. 24, no. 4, pp. 585–595, 1963.
- [7] H. Flicker, B. Goldstein, and P.-A. Hoss, “Optical and Electrical Properties of Single-Crystal GaP Vapor-Grown on GaAs Substrate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 10, pp. 2959–2962, 1964.
- [8] J.-P. Charles, S. Duchemin, and M.-C. Gillet-Artaud, “Pour un développement durable: Le photovoltaïque, développements et recherche en 2003,” *Rev. des Energies Renouvelables, ICPWE*, pp. 1–6, 2003.
- [9] J. E. May, “Kinetics of epitaxial silicon deposition by a low pressure iodide process,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 7, p. 710, 1965.
- [10] J. Mimila-Arroyo, Y. Marfaing, G. Cohen-Solal, and R. Triboulet, “Electric and photovoltaic properties of CdTe pn homojunctions,” *Sol. energy Mater.*, vol. 1, no. 1–2, pp. 171–180, 1979.
- [11] T. L. Chu, S. S. Chu, C. P. Chien, and D. H. Lo, “Copper indium disulfide films by close spacing chemical transport,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 8, p. 2020, 1985.
- [12] G. Masse, M. F. Lawrence, and J. M. Lacroix, “Dominant donor trap in n-type epitaxial GaAs grown by CSVT,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 49, no. 11, pp. 1349–1353, 1988.

- [13] A. Jäger-Waldau *et al.*, "A new approach to grow polycrystalline CuGaSe₂ thin films: chemical vapor deposition with I₂ as transport agent," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 3S, p. 1617, 1998.
- [14] K. Guenoun, K. Djessas, and G. Massé, "Temperature distribution and transport mode in a close-spaced vapor transport reactor for CuInSe₂ depositions," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 1, pp. 589–595, 1998.
- [15] T. Moudakir, K. Djessas, and G. Masse, "CuIn_{1-x}Ga_xS₂ wide gap absorbers grown by close-spaced vapor transport," *J. Cryst. Growth*, vol. 270, no. 3–4, pp. 517–526, 2004.
- [16] G. Masse, K. Guenoun, K. Djessas, and F. Guastavino, "p-and n-type CuInSe₂ thin films grown by close-spaced vapour transport," *Thin Solid Films*, vol. 293, no. 1–2, pp. 45–51, 1997.
- [17] G. Massé, L. Yarzhou, and K. Djessas, "Préparation et étude de couches minces de CuXY₂ (X=Ga, In; Y=Se,Te) pour applications en cellules solaires," *J. Phys. III*, vol. 3, no. 11, pp. 2087–2099, 1993.
- [18] G. Masse and K. Djessas, "Close-spaced vapour transport of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuGaSe₂ and Cu(Ga, In)Se₂," *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 2, pp. 254–258, 1993.
- [19] M. Nouiri, K. Djessas, J. L. Gauffier, L. El Mir, and S. Alaya, "Effect of the growth temperature on the structural, morphological and electrical properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ layers grown by CSVT technique," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7088–7093, 2008.
- [20] G. Massé and K. Djessas, "Thermodynamical study of the preparation of CuInSe₂ thin films in vertical closed tube systems," *Thin Solid Films*, vol. 237, no. 1–2, pp. 129–133, 1994.
- [21] G. Massé, K. Djessas, C. Monty, and F. Sibieude, "Morphology of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes," *Thin Solid Films*, vol. 414, no. 2, pp. 192–198, 2002.
- [22] K. Konan, J. K. Saraka, P. Gbaha, K. D. Konan, and B. Hadjoudja, "Absorption Coefficient and Energy Gap of Vacuum Free CSVT Deposited CuInSe₂ Thin Films," *JApSc*, vol. 7, no. 18, pp. 2646–2650, 2007.
- [23] F. Chouia, O. Benhalima, B. Hadjoudja, B. Chouial, M. Mezghache, and A. Chibani, "Effect of the growth conditions on the structural properties of CuInSe₂ thin films obtained by the technique of close spaced vapor transport," *Appl. Phys. A*, vol. 111, no. 4, pp. 1125–1129, 2013.
- [24] H. J. T. Ellingham, "Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical

- processes", *J.Soc. Chem. Ind. (London)*, Vol. 63, no. 5, pp. 125–160, 1944.
- [25] O. Abounachit, H. Chehouani, and K. Djessas, "Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$ thin films using close spaced vapor transport technique," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4841–4847, 2012.
- [26] S. G. T. Europe (SGTE, *Data Base, BP 166, 38402 Saint Martin D'Hères, France*. 2007.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux et de simulation

4.1 Introduction

Pour évaluer le matériau massif ainsi que les couches minces de CIGS que nous avons élaborés lors de ce travail de thèse, nous avons procédé à deux types d'investigation. Dans un premier temps, des caractérisations morphologique, structurale et électrique ont été menées sur nos échantillons afin d'en tirer leurs propriétés et paramètres. Dans la deuxième partie, une simulation numérique a été effectuée sur une cellule PV comptant un de nos films minces comme couche absorbante. Cette étude permettra surtout de voir l'effet des défauts intrinsèques dans la couche CIGS sur les performances de la cellule en question.

4.2 Matériau massif

Le lingot de CIGS est obtenu à partir d'un mélange stœchiométrique des éléments Cu, In, Ga et Se de pureté 5N. Ces éléments sont choisis pour une composition en Ga, $x=0.3$. D'après certains travaux [1], c'est la valeur optimale pour réaliser des cellules solaires avec les meilleurs rendements de conversion. Pour synthétiser le matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, nous avons opté pour la procédure du refroidissement lent programmé du bain fondu. Avant de procéder aux différentes caractérisations, le matériau doit d'abord subir certaines opérations.

4.2.1 Polissage du massif

Les morceaux du lingot destinés à la caractérisation doivent être d'abord polis. Le polissage permettra l'obtention de surfaces planes et à effet miroir. Cette opération est effectuée à l'aide d'une polisseuse de type Mecatech Z34 (Figure 4.1). La planéité est obtenue par polissage successif des deux faces de l'échantillon en utilisant différents plateaux sous forme de disque en papier abrasif dont la densité est de 1200, 2400 et 4000 grains / cm^2 sous eau distillée et à une vitesse de rotation de 200 tr/mn.

L'effet miroir est réalisé, quant à lui, en utilisant des plateaux en tissu imbibé d'un mélange d'alumine (Al_2O_3) de différentes tailles de grains diluée dans de l'eau distillée. La solution est injectée automatiquement à un débit de 50 ml/s. Le polissage s'effectue suivant les étapes ci-dessous :

- Utilisation de Al_2O_3 de diamètre de grains $\phi = 12 \mu\text{m}$, une vitesse de rotation du plateau de 50 tr/mn et pendant une durée de 2mn;

- Utilisation de Al_2O_3 de diamètre de grains $\phi = 3 \mu\text{m}$, une vitesse de rotation du plateau $v = 50 \text{ tr/mn}$ et pendant une durée $t = 4 \text{ mn}$,
- Utilisation de Al_2O_3 de diamètre de grains $\phi = 1 \mu\text{m}$, une vitesse de rotation du plateau de 50 tr/mn et pendant une durée de 5 mn .

Cette succession d'étapes a été fixée par rapport à l'état de surface obtenu suite à une visualisation au microscope optique doté d'une résolution d'image de 100 fois.



Figure 4.1 : Polisseuse Mecatech Z34.

4.2.2 Caractérisation électrique à l'effet Hall

4.2.2.1 Dépôt des contacts ohmiques en Cu

Avant de procéder à ce type de caractérisation, des contacts ohmiques en Cu d'une pureté 5N ont été d'abord déposés sur l'une des faces de l'échantillon massif par la technique PVD moyennant le réacteur : Torr SQM-160 (Figure 4.2). Ces analyses permettront de déterminer surtout la conductivité du matériau élaboré.

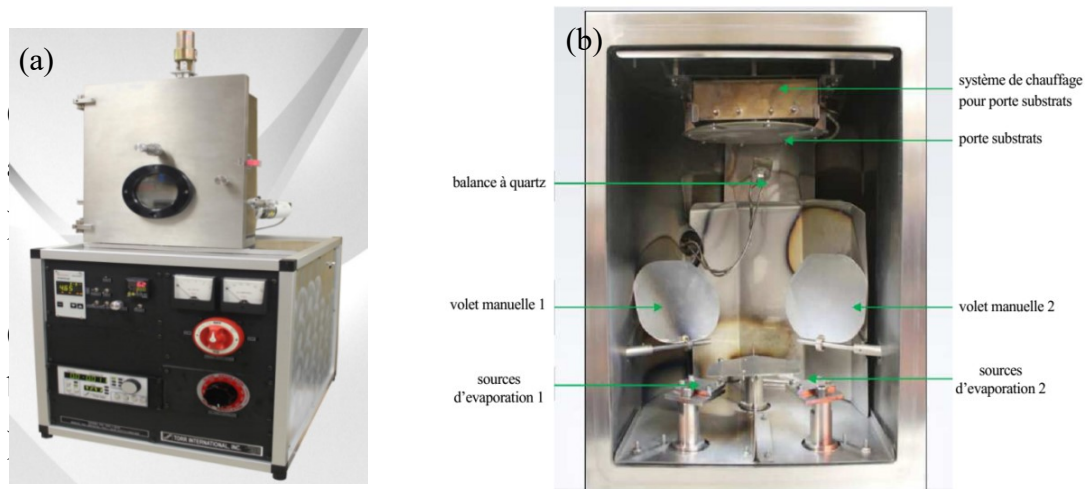


Figure 4.2 : Réacteur PVD : (a) Vue extérieure et (b) Vue intérieure.

Ces contacts sont déposés à travers des masques. Ces derniers sont préalablement nettoyés à l'éthanol puis rincés à l'eau deionisée. Ils subissent ensuite un dégraissage par immersion dans un bain d'acide chlorhydrique (HCl) pendant 15 mn suivi d'un rinçage répété à l'eau deionisée, un lavage à l'éthanol pendant 15 mn suivi d'un rinçage à l'eau deionisée et finalement un séchage à 70 °C pendant 5 mn dans un four. Dans le but d'éliminer toute trace d'impuretés, le massif de CIGS subit lui aussi un nettoyage par immersion dans une solution de brome/méthanol (0.1/0.9) pendant une durée de 20 s suivi par un rinçage à l'eau deionisée puis un séchage à 70 °C dans un four pendant une durée de 5 mn. Le masque est fixé sur l'échantillon avec du ruban adhésif sur le porte-échantillon du réacteur PVD (Figure 4.3).

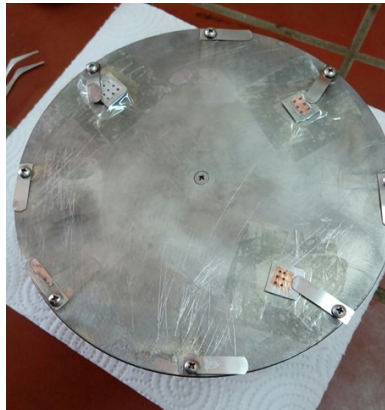


Figure 4.3 : Image des échantillons fixés sur le porte-échantillon de la PVD.

Le porte-échantillon est ensuite fixé à sa place dans le réacteur et le Cu en granulé est déposé dans un creuset en tungstène. Après fermeture de l'enceinte, un vide primaire est effectué à l'aide d'une pompe à palettes suivi d'un vide secondaire établi par une pompe turbo-moléculaire. Les différents paramètres du dépôt sont introduits dans le moniteur de la microbalance en quartz. Quand un vide poussé de 4.3510^{-7} Pa est atteint, on commence par augmenter le courant électrique permettant le chauffage du creuset. Le cuivre commence à fondre puis à s'évaporer et à se déposer sur les échantillons. Quand l'épaisseur des contacts visée est atteinte, on rabat le cache-creuset pour arrêter le dépôt. A la fin du processus, des contacts ohmiques de 1 mm de diamètre et d'une épaisseur de 70 nm sont obtenus.

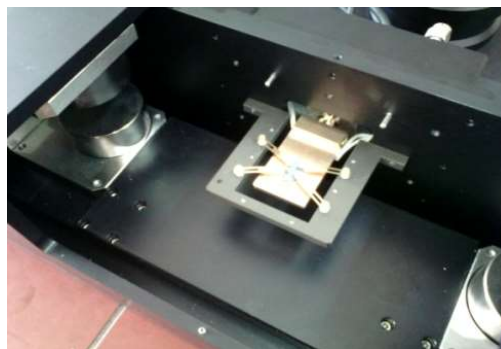
4.2.2.2 Caractérisation à l'effet Hall

Le banc de mesure utilisé est illustré par la Figure 4.4(a). L'échantillon massif est placé dans le porte-échantillon de l'équipement à effet Hall (Ecopia HMS-5300) et il est

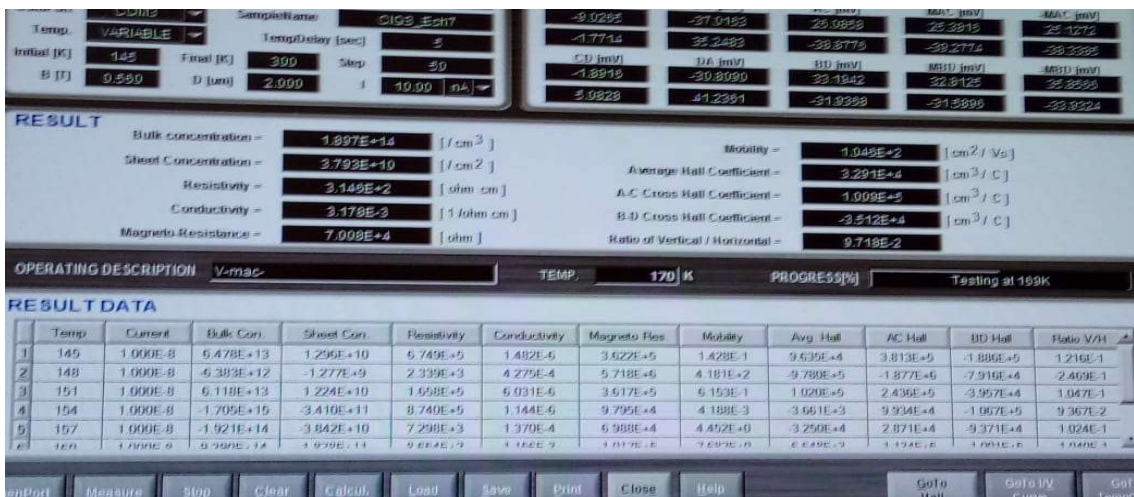
maintenu à l'aide de 4 pointes en or (Figure 4.4 (b)). Les mesures ont été effectuées à la température ambiante (300 K), avec un champ magnétique de 0,56 Tesla et un courant électrique de 10 nA. L'acquisition des données est faite par un micro-ordinateur via le logiciel "ECOPIA". Les résultats sont affichés sous forme d'un tableau sur l'écran du PC (Figure 4.4 (c)).



(a)



(b)



(c)

Figure 4.4 : Appareillage Effet Hall : (a) banc de mesure, (b) porte-échantillon et (c) écran d'affichage des résultats.

Les valeurs moyennes des différents paramètres électriques obtenus sont calculées et répertoriées sur le tableau suivant :

| Type | Concentration (cm^{-3}) | Résistivité ($\Omega.\text{cm}$) | Conductivité ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹ | Mobilité (cm^2/Vs) |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| p | $8,92 \times 10^{16}$ | 12,6 | $4,45 \times 10^{-2}$ | 17,9 |

Tableau 4.1 : Paramètres électriques du matériau massif.

Le signe positif de la concentration des porteurs de charge majoritaires confirme la conductivité de p du matériau massif.

4.3 Les couches minces de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

Après broyage du matériau massif, une pastille a été réalisée par compactage à l'aide d'une presse hydraulique constituant ainsi le matériau source. Ce dernier a été déposé en couches minces sur des substrats de verre de 1 mm d'épaisseur à différentes températures de substrat T_d moyennant la technique CSVT. Notre travail s'est porté sur les deux échantillons CIGS1 et CIGS2 de 2 μm d'épaisseur déposés à $T_d = 470^\circ\text{C}$ et 510°C , respectivement.

Ces échantillons ont été sujets à des caractérisations structurale et électrique en vue de déterminer leur qualité cristalline et d'en extraire les paramètres correspondants.

4.3.1. Mesures structurales

4.3.1.1. Analyse de la morphologie (MEB)

Les Figures 4.5 (a) et (b) montrent la morphologie en surface des deux échantillons obtenues au MEB:JEOL JSM-7001F et à différentes résolutions. Comme on peut le voir, des cristallites à facettes nettes et superposées sont obtenues. Elles sont soudées et leurs différentes tailles peuvent être estimées. Ceux sont les critères demandés pour un matériau absorbeur de haute efficacité.

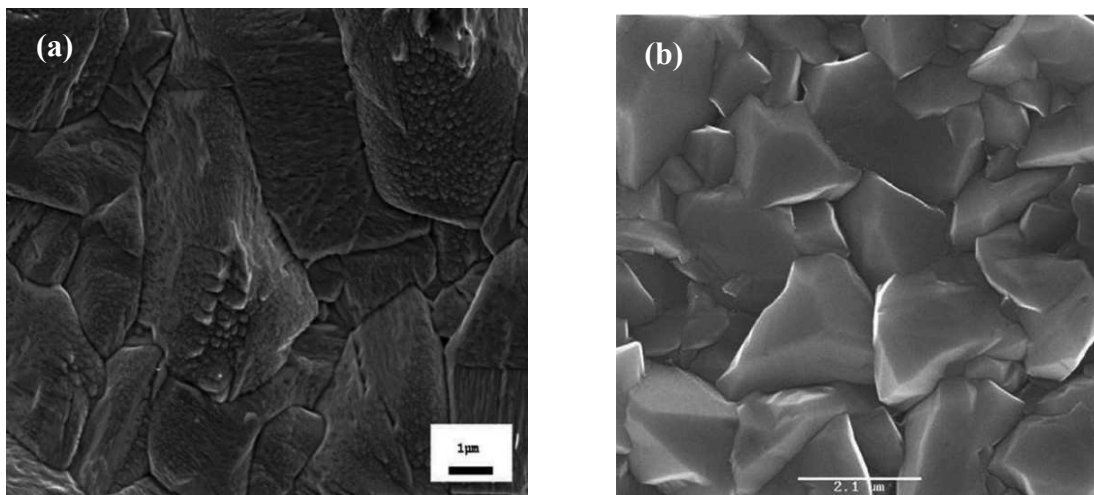


Figure 4.5 : Morphologie en surface des échantillons : (a) CIGS1 et (b) CIGS2.

4.3.1.2. Composition chimique par EDS

Les analyses des compositions chimiques ont été réalisées par un MEB de type : JEOL JSM 5310 LV équipé d'un système EDS. Dans notre cas, la tension accélératrice du faisceau d'électrons incident est de l'ordre de 20 KeV. L'un des avantages de la technique CSVT, est sa capacité de produire des couches minces avec des propriétés structurales permettant une bonne réponse photovoltaïque. Cette évidence est montrée par les données expérimentales obtenues par les mesures par EDS (Tableau (4.1)) et qui confirment l'obtention de compositions quasi-stœchiométriques.

| Echantillon | Composition (%) atm | | | | |
|-------------|---------------------|-------|------|-------|------|
| | Cu | In | Ga | Se | GGI |
| CIGS1 | 26,29 | 20,18 | 7,06 | 46,47 | 0,26 |
| CIGS2 | 24,39 | 17,49 | 8,55 | 49,57 | 0,32 |

Tableau 4.2 : Composition chimique des couches minces CIGS1 et CIGS2.

4.3.1.3. Analyse par DRX

Dans le but de caractériser la structure cristallographique des couches élaborées. Une analyse aux rayons X a été effectuée moyennant le diffractomètre Philips PW1729 dans la configuration θ - 2θ utilisant les raies K_α du cuivre de longueur d'onde moyenne de 1,5402 Å.

Le spectre de DRX de la couche CIGS1 (Figure 4.6 (a)), montre des pics de diffraction aux angles 2θ de 27.18°, 44.95°, 53.26°, 65.34° et 72.08° qui correspondent à l'intensité du pic majeur (112) et à celles des pics mineurs (220/204), (312/116), (400/008) et (332/316), respectivement. De même, pour l'échantillon CIGS2 (Figure 4.6 (b)), des pics de diffraction sont observés aux angles 2θ de 26.94°, 44.69°, 52.94°, 65.03° et 71.83°, qui correspondent, respectivement, à l'intensité du pic majeur (112) et à celles des pics mineurs (220/204), (312/116), (400/008) et (332/316). Comme on peut le voir les deux couches minces exhibent des spectres de diffraction typiques à la structure chalcopyrite, avec une orientation préférentielle (112). Les autres pics correspondent à la sous-structure chalcopyrite.

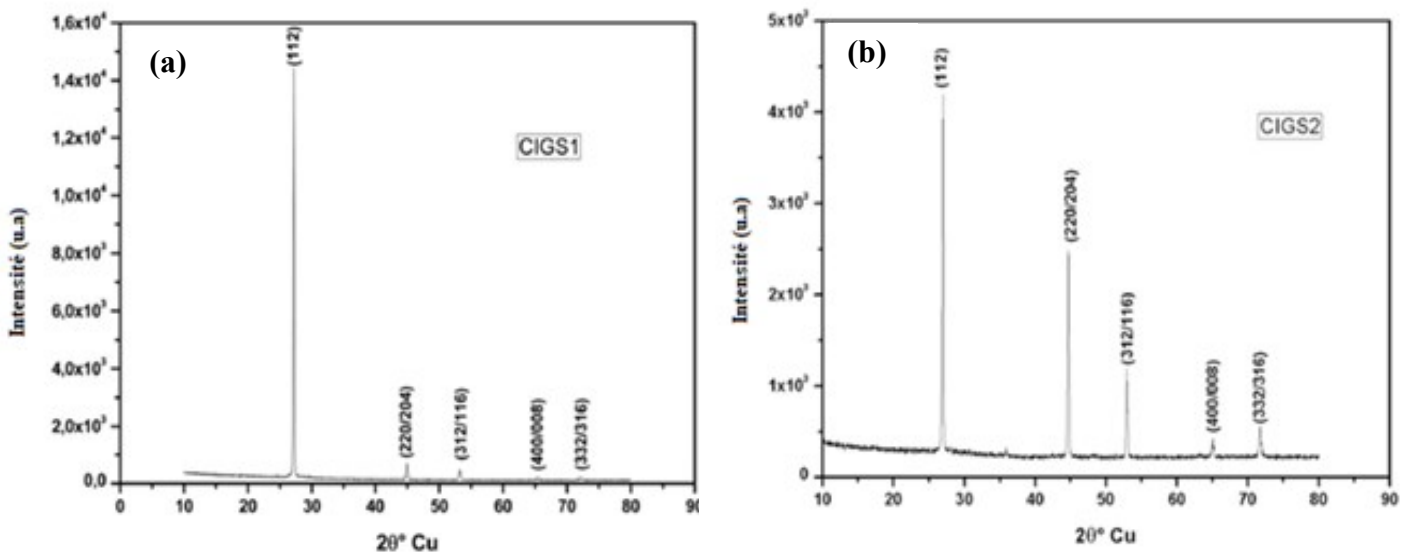


Figure 4.6 : Spectre DRX des couches minces : (a) CIGS1 et (b) CIGS2.

Cependant, un léger décalage des positions des pics vers la gauche est observé quand la température du substrat augmente. Ceci peut être dû à l'augmentation du ratio GGI (Tableau (4.1)). Cette augmentation a pour conséquence une légère variation de l'énergie de la bande interdite.

4.3.2. Mesures électriques par Effet Hall

Des contacts ohmiques en Cu de pureté 5N sont préalablement déposés sur les échantillons CIGS1 et CIGS2 (Figure 4.7) par la technique PVD en suivant les mêmes étapes que pour l'échantillon massif.

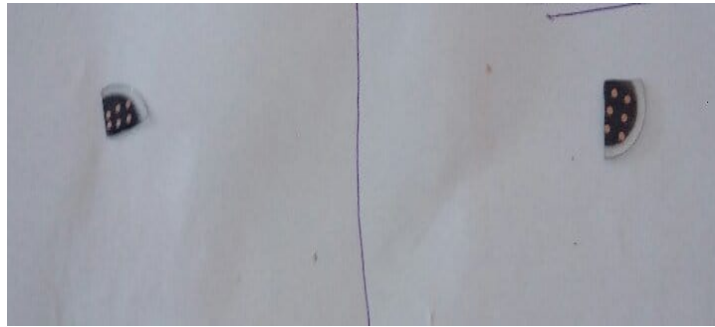


Figure 4.7 : Echantillons CIGS1 et CIGS2 avec les contacts en Cu.

Afin d'étudier l'effet de la température sur les paramètres électriques telles que la concentration des porteurs majoritaires (p), la conductivité (σ) et la mobilité (μ), des mesures à effet Hall ont été effectuées sur les échantillons CIGS1 et CIGS2 dans la gamme de température allant de 300 à 438 K.

4.3.2.1 Concentration des porteurs majoritaires

Les Figures 4.8 (a) et (b) illustrent la variation de la concentration (p) des porteurs majoritaires en fonction de la température pour les deux échantillons.

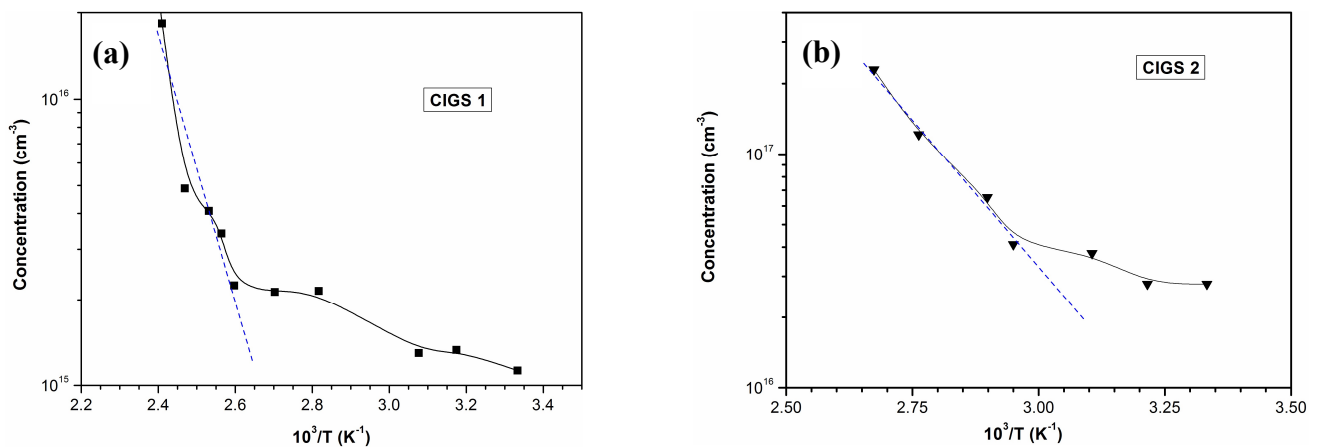


Figure 4.8 : Variation de la concentration (p) en fonction de la température.

Aux hautes températures, le comportement du semiconducteur devient intrinsèque et par conséquent l'expression de la concentration se résume à :

$$p = n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2K_B T}\right) \quad (4.1)$$

Où n_i est la concentration intrinsèque, N_C la densité d'états dans la bande de conduction, N_V , la densité d'états dans la bande de valence, K_B la constante de Boltzmann et T la température.

A partir des courbes d'Arrhenius, $\ln(p) = f(1/T)$, des valeurs de E_g de 1,38 eV et 1,24 eV sont déduites pour CIGS1 et CIGS2, respectivement. Ces valeurs sont légèrement supérieures à la valeur standard qui est de 1,15 eV. Ceci peut être dû à un excès d'indium provoquant une augmentation de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et une diminution du courant de court circuit (I_{cc}). Cet état de fait peut mener à une dégradation des performances de la cellule solaire à base de ces échantillons.

4.3.2.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) est une grandeur clé pour les semiconducteurs. Pour un semiconducteur où la conduction est assurée par un type de porteur majoritaire, σ est proportionnelle à la charge q , à la concentration p et à la mobilité μ des porteurs:

$$\sigma = qp\mu \quad (4.2)$$

Une augmentation de la température se traduit généralement dans le cas d'un semiconducteur par une augmentation de la conductivité suite à l'ionisation d'impuretés donneurs ou accepteurs, ou suite à la création thermique de paires électron-trou.

Des figures 4.9 (a) et (b), on peut constater qu'à basse température la conductivité est presque constante due à une ionisation de la quasi-totalité des impuretés, alors qu'une nette augmentation est observée aux hautes températures. Cette augmentation est la conséquence des transitions bande à bande qui mènent à une augmentation de la concentration des porteurs libres.

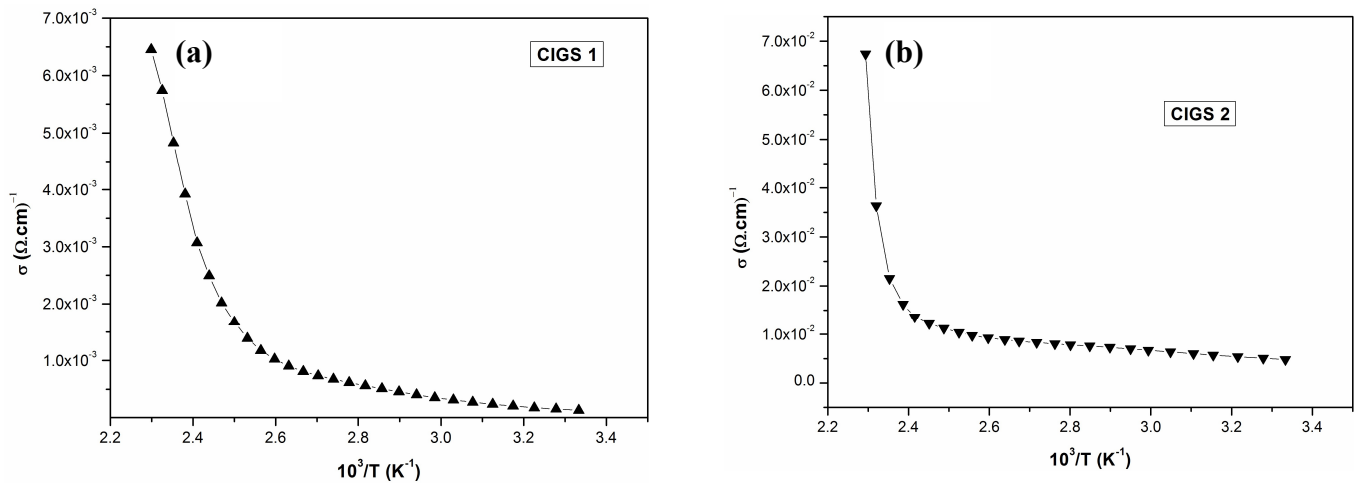


Figure 4.9 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température.

Des valeurs de l'énergie d'activation (E_a) aux basses et aux hautes températures ont été déduites des courbes d'Arrhenius $\ln(\sigma) = f(1/T)$, pour les deux films minces (Figures 4.10 (a) et (b)), une valeur de 239,4 meV est obtenue pour CIGS1 dans la gamme de températures (300 – 390 K). Elle correspond au niveau donneur profond du défaut antisite $\text{In}_{\text{Cu}} (0/+)$ au dessous de E_C , comme il a été démontré par Zhang et al. [2]. Tandis qu'un niveau profond à 563,9 meV est déduit aux hautes températures (390 – 400 K). Cette valeur es située à proximité du milieu de la bande interdite. Elle peut être attribuée au niveau accepteur profond $\text{Cu}_{\text{In}} (2-/-)$ [2].

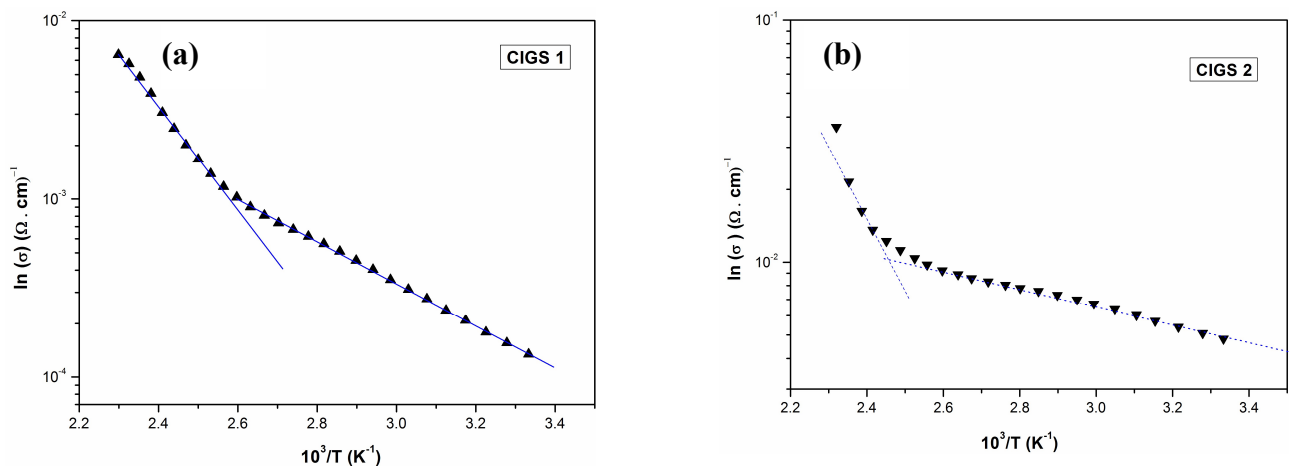


Figure 4.10 : Courbes d'Arrhenius.

En ce qui concerne l'échantillon CIGS2, le niveau de transition : $E(-/0) = E_V + 0.0727(2-/-)$ meV, déduit dans la gamme de température, 300 – 400 K, est assigné au défaut accepteur superficiel V_{Cu} [2,3]. L'auto-dopage de type P du CIGS est dû essentiellement à la faible énergie de formation et au niveau superficiel de ce type de défaut. Par contre, dans la gamme des hautes températures, 400 - 438 K, le niveau accepteur profond obtenu à : $E(2-/-) = E_V + 584.2$ meV. Il peut être attribué au défaut substitutionnel Cu_{In} [2].

4.3.2.3 Mobilité

Le comportement de la mobilité des porteurs en fonction de la température est illustré sur les Figures 4.11 (a) et (b). Dans la gamme de température allant de 300 à 400 K, des valeurs moyennes de $1.83 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et $1.77 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, sont obtenues pour les films minces CIGS1 et CIGS2, respectivement. Ces faibles valeurs sont dues principalement à l'importance de la diffusion des impuretés qui a pour conséquence la diminution du mouvement des porteurs de charges. Cependant, dans la gamme de températures allant de 400 à 438 K, on remarque que la mobilité augmente avec l'augmentation de la température. Ceci est principalement dû aux vibrations du réseau (phonons). De telles vibrations ont pour effet l'augmentation de la vitesse de déplacement des porteurs de charge ce qui conduit à une réduction de la déviation par le champ Coulombien.

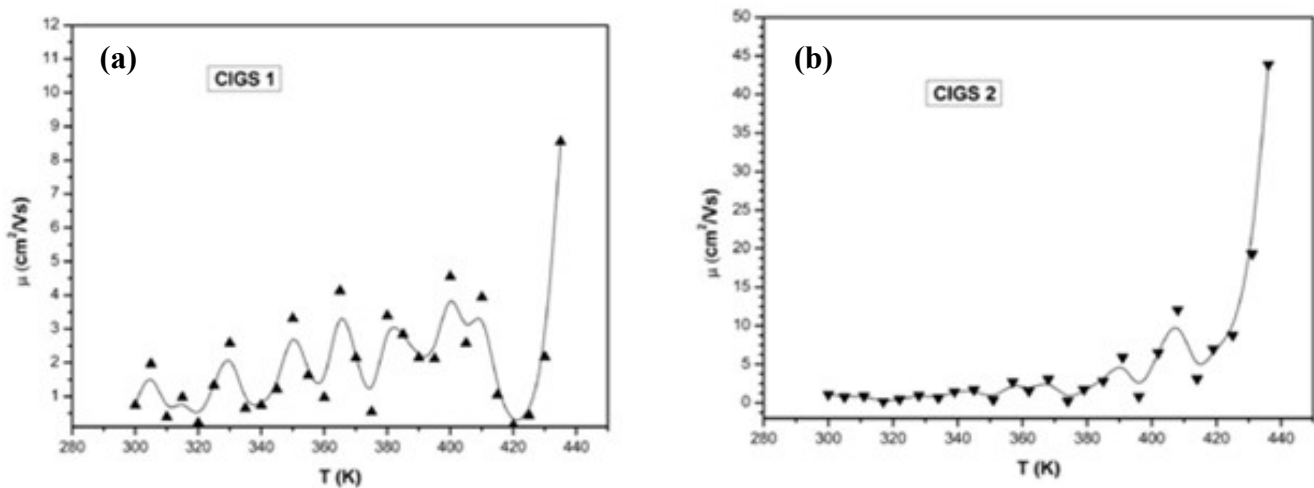


Figure 4.11 : Comportement de la mobilité en fonction de la température.

4.3.3. Caractéristique courant–tension, $I(V)$

Avant de procéder à ce type d'analyse, des contacts Schottky en Al ont d'abord été déposés par PVD sur les échantillons CIGS élaborés sur substrats en FTO. La procédure suivie est la même que celle utilisée pour le dépôt des contacts ohmiques en Cu.

Dans le but de déduire les paramétriques électriques de la structure FTO/CIGS/Al, la caractéristique $I(V)$ sous obscurité et à la température ambiante a été étudiée sous polarisation directe et inverse moyennant l'équipement : Keithley 4200 CSC. L'allure obtenue est similaire à celle d'une diode Schottky, comme le montre la figure (4.12).

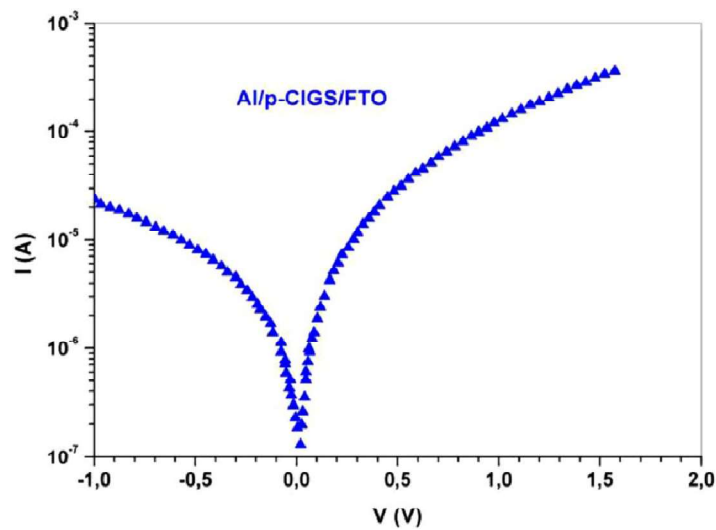


Figure 4.12 : Caractéristique $I(V)$ du contact Schottky : FTO/CIGS/Al.

En polarisation directe, la relation $I(V)$ du contact Schottky basée sur la théorie de l'émission thermoïnique est donnée par l'expression suivante [4]:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{q}{nK_B T}(V - R_s I)\right) - 1 \right], \quad \text{pour} \quad V \geq 3K_B T/q \quad (4.3)$$

où : I_s est le courant de saturation, R_s la résistance série, q la charge de l'électron, V la tension de polarisation et n le facteur d'idéalité de la diode.

Le logarithme de l'expression simplifiée de l'équation (4.3) est donné par :

$$\ln(I) = \ln(I_s) + \frac{q}{nK_B T}(V - R_s I) \quad (4.4)$$

Du tracé semi-logarithmique de l'expression $I(V)$, on déduit une valeur de $190 \mu\text{A}$ pour le courant de saturation (Figure 4.13 (a)).

En dérivant l'équation (4.4):

$$\frac{d(V)}{d(\ln(I))} = R_s I + \frac{nK_B T}{q} \quad (4.5)$$

Le comportement linéaire de cette variation (Figure 4.13 (b)), permet l'extraction des valeurs de la résistance série R_s et du facteur de qualité n qui sont de $93,7 \Omega$ et $3,47$, respectivement. La valeur élevée obtenue pour n peut être due à une éventuelle baisse de la barrière de potentiel et à un courant de recombinaison à l'interface.

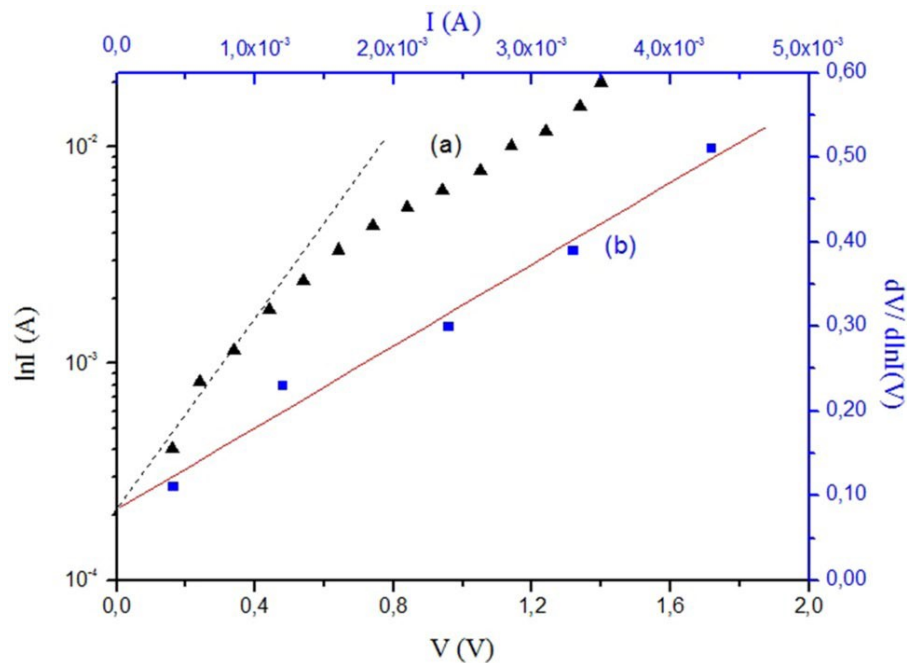


Figure 4.13 : (a) : courbe semi-log de l'expression $I(V)$ du contact Schottky :FTO/CIGS/Al

(b) : courbe $\frac{d(V)}{d(\ln(I))}$ en fonction de I du contact Schottky: FTO/CIGS/Al.

4.4 Simulation numérique

Dans le but de mettre en évidence la qualité de nos échantillons de CIGS élaborés par notre technique CSVT, une simulation numérique a été menée sur une cellule solaire ayant un de nos films minces comme couche absorbante, moyennant le logiciel SCAPS-1D. L'échantillon en question a subit, en plus des caractérisations mentionnées précédemment, des analyses optiques qui ont permis l'obtention de la variation de son coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde λ du spectre de la lumière [5]. Cette caractéristique ($\alpha=f(\lambda)$) nous a permis de déterminer un coefficient A qui est un paramètre clé à introduire avec les autres paramètres du film mince. Cette simulation numérique a visé plus particulièrement l'impact des défauts intrinsèques superficiels et profonds sur les performances de la cellule solaire sous investigation.

4.4.1. Structure de la cellule solaire

La cellule solaire à étudier est une structure substrate de base constituée principalement de la couche absorbante représentée par notre échantillon CIGS en couche mince de type p élaboré par la technique CSVT à la température $T_d= 480$ °C, d'une couche tampon de CdS de type n pour former la jonction PN et faciliter la transition de bandes. Cette dernière est renforcée par une couche isolante de ZnO afin de minimiser les effets de court-circuit. Enfin une fenêtre optique de ZnO:Al (3%) (AZO).

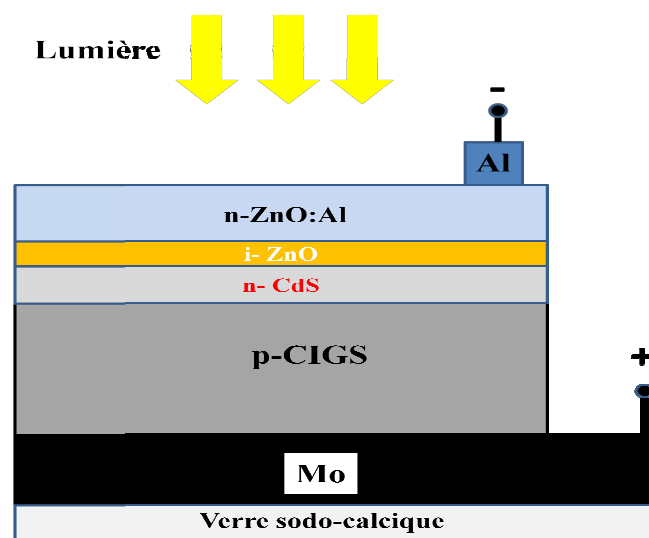


Figure 4.14 : Structure de la cellule solaire utilisée dans la simulation numérique.

4.4.2. Le logiciel SCAPS 1-D

La simulation des cellules en couches minces est devenue de plus en plus utilisée ces dernières années. Ainsi, plusieurs logiciels de calcul et de simulation ont été développés par la communauté des chercheurs dans ce domaine. On peut citer le logiciel AMPS-1D, PC-1D, SCAPS-1D, Silvaco, etc.

SCAPS-1D acronyme de « *Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension* » est un programme développé au département des systèmes électroniques et d'information (ELIS) de l'université de Gent en Belgique par Marc Burgelman et al. Ce programme est conçu spécialement pour la simulation des dispositifs photoniques tels que les cellules au CdTe et CIGS. Le logiciel est basé sur la résolution des trois équations fondamentales qui gouvernent les semiconducteurs, à savoir : l'équation de Poisson et les équations continuité des électrons et des trous:

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial \xi}{\partial x} = q \frac{(N_D + p - N_A - n)}{\epsilon_0 \epsilon_{sc}} \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} + \mu_n \left(\xi \frac{\partial n}{\partial x} + n \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} + \mu_p \left(\xi \frac{\partial p}{\partial x} + p \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (4.8)$$

où : ψ est le potentiel électrostatique, ξ le champ électrique, q la charge électrique, n, p les concentrations des porteurs libres, N_A, N_D les densités des donneurs et des accepteurs ionisés, μ_n, μ_p, D_n, D_p et G_n, G_p sont les mobilités, les coefficients de diffusion et de génération des électrons et des trous, τ_n, τ_p les durée de vie des électrons et des trous, respectivement. ϵ_0 et ϵ_{sc} les permittivités du vide et celle du semiconducteur.

En appuyant sur l'icône du logiciel, la fenêtre appelée : panneau d'action apparaît (Figure 4.15). Cette fenêtre permet, entre autres, la sélection des conditions de simulation et des résultats souhaités.

L'appui, ensuite sur le bouton :  nous dirige vers la fenêtre

illustrée sur la figure 4.16, qui permet l'introduction des différentes couches qui constituent la cellule PV

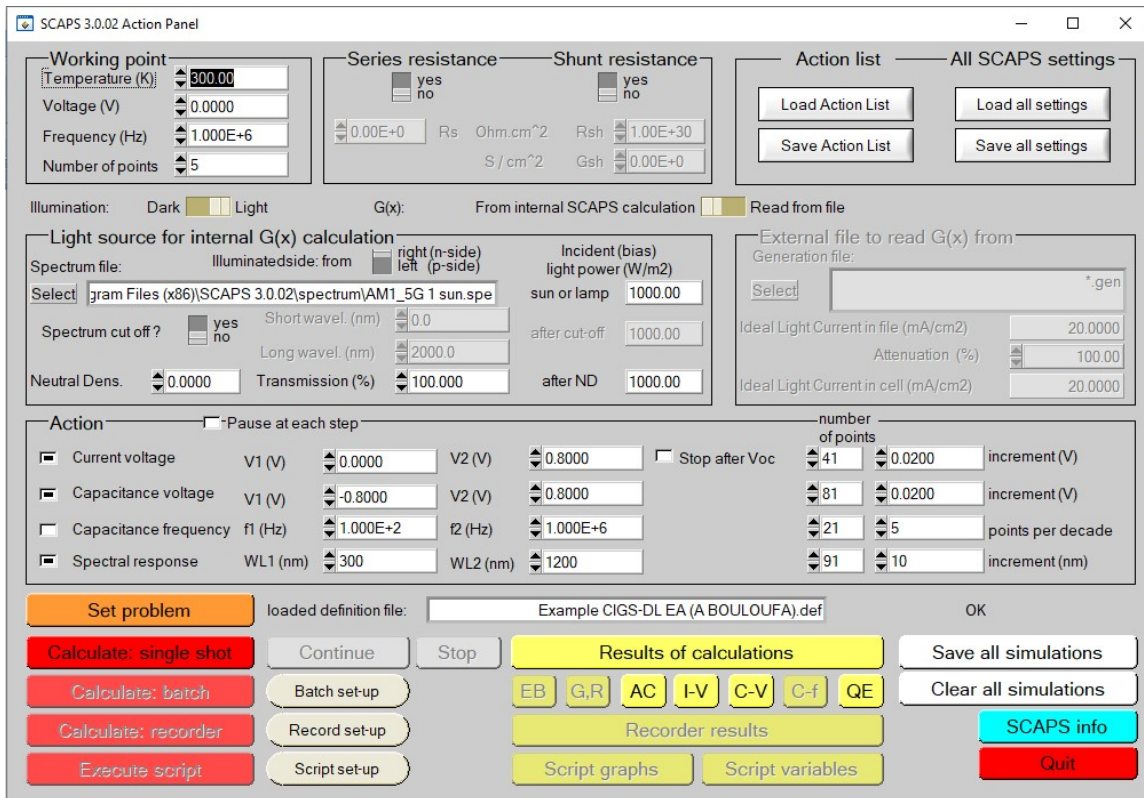


Figure 4.15 : Fenêtre principale du logiciel SCAPS-1D.

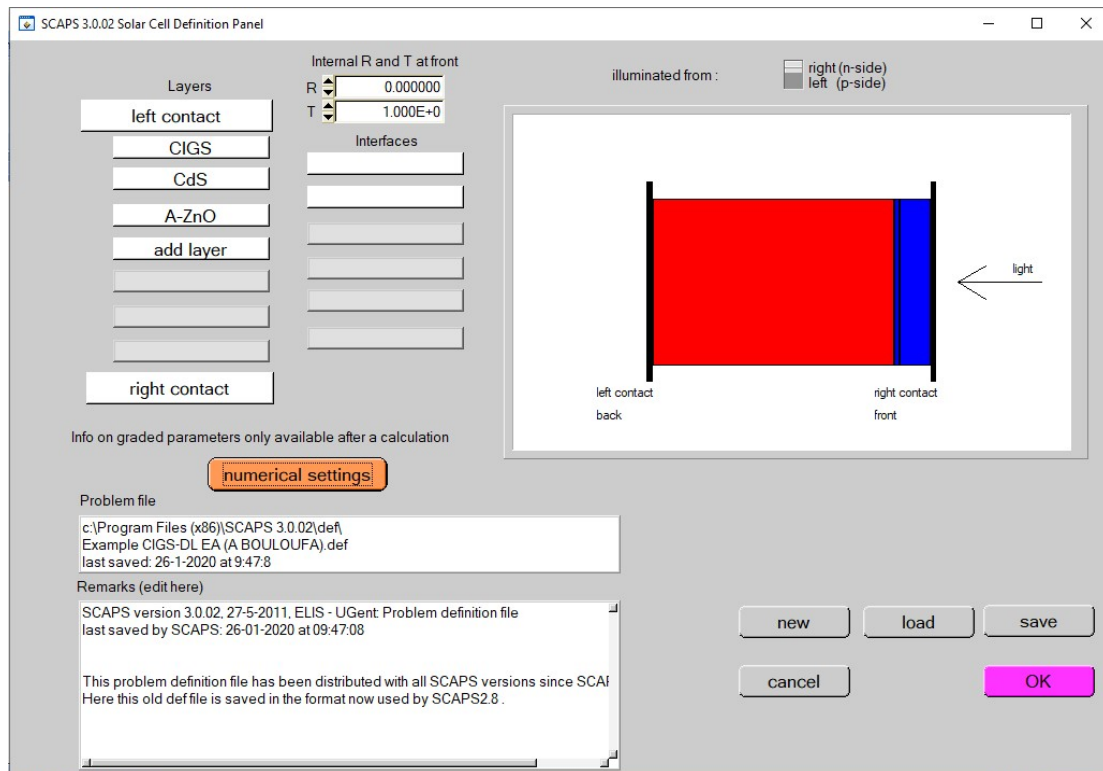


Figure 4.16 : Fenêtre permettant le choix des différentes couches constituant la cellule PV.

Pour l'introduction des différents paramètres définissant une couche, on choisit celle-ci, par exemple la couche CIGS, en cliquant sur :



La fenêtre ci-après apparaît et les paramètres sont introduits à leurs places respectives.

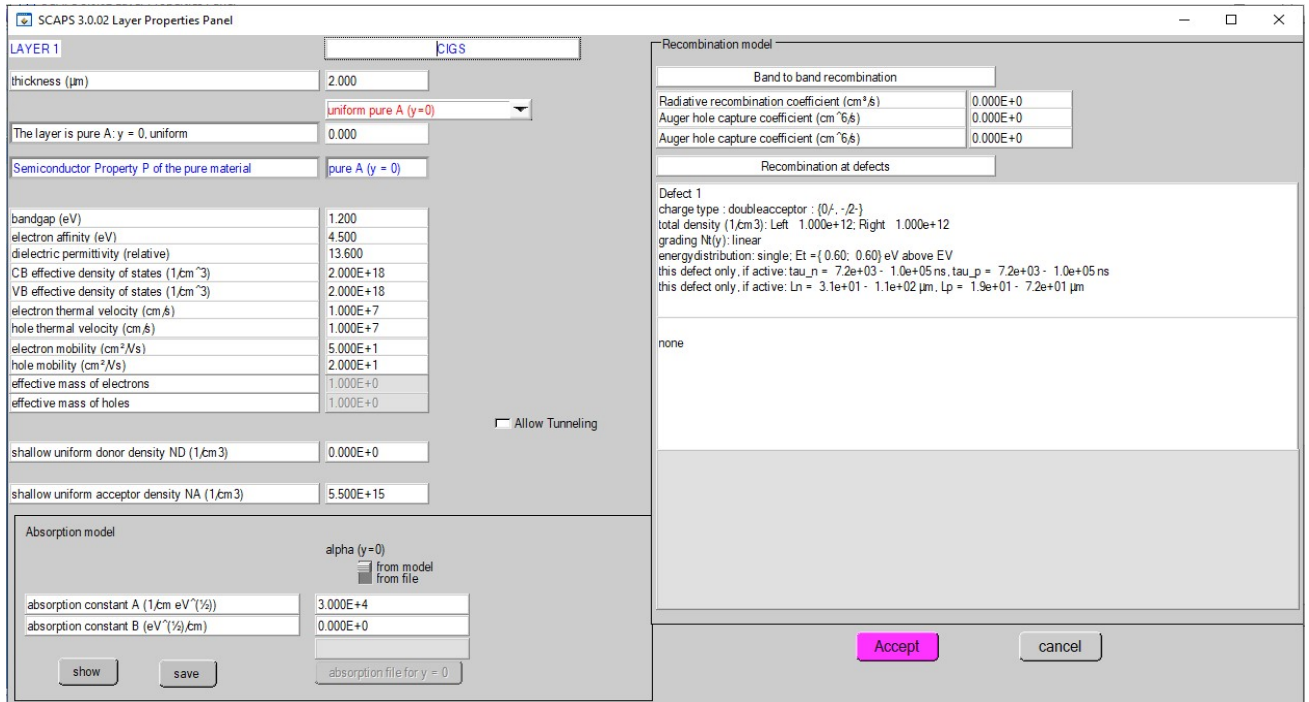


Figure 4.17 : introduction des différents paramètres de la couche.

L'introduction des différents paramètres du défaut se fait moyennant les fenêtres ci-dessous :

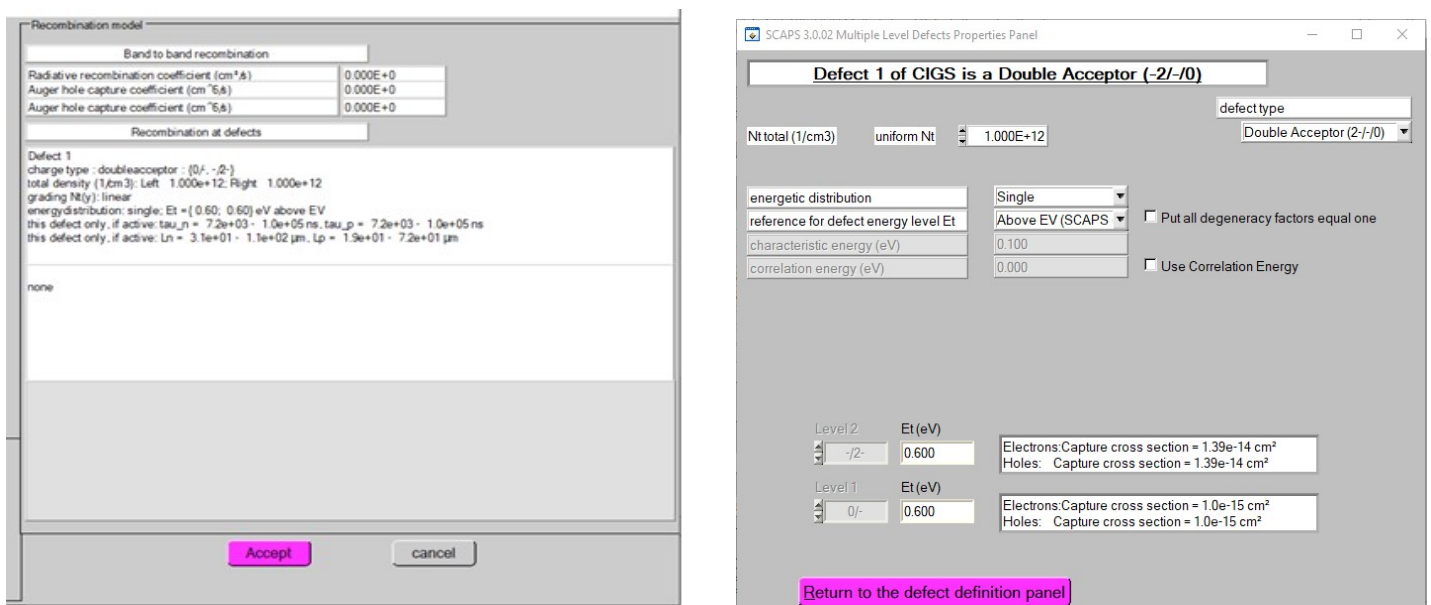


Figure 4.18: Fenêtres d'introduction des paramètres des défauts dans l'absorbeur CIGS.

4.4.3. Simulation numérique

Les paramètres des différentes couches introduits dans le logiciel sont répertoriés dans le tableau suivant :

| Paramètre | Unité | p-CIGS | n-CdS | AZO |
|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|
| Épaisseur (w) | nm | 2000 | 50 | 250 |
| Largeur de bande (E_g) | eV | 1,2 | 2,45 | 3,40 |
| Affinité électronique (χ) | eV | 4,5 | 4,45 | 4,55 |
| Permittivité (ϵ_r) | | 13,6 | 10 | 9 |
| Densité d'état effective (N_C) | cm ⁻³ | 2 x10 ¹⁸ | 2 x10 ¹⁸ | 4x10 ¹⁸ |
| Densité d'état effective (N_V) | cm ⁻³ | 2 x10 ¹⁸ | 1,5 x10 ¹⁹ | 9 x10 ¹⁸ |
| Mobilité des électrons (μ_e) | cm /Vs | 50 | 50 | 50 |
| Mobilité des trous (μ_p) | cm /Vs | 20 | 20 | 20 |
| Densité des porteurs (N_A) | cm ⁻³ | 5,5 x1 ¹⁵ | / | / |
| Densité des porteurs (N_D) | cm ⁻³ | / | 1 x10 ¹⁵ | 5 x10 ¹⁸ |
| Paramètre (A) | cm ⁻¹ (eV) ^{1/2} | 3 x10 ⁴ | / | / |

Tableau 4.3: Paramètres des différentes couches constituant la cellule PV sous investigation.

La valeur de A a été déduite de la caractéristique ($\alpha=f(\lambda)$) [5].

4.4.3.1. Influence des défauts superficiels.

Pour étudier l'influence des défauts superficiels sur les performances de la cellule solaire à base de CIGS, un défaut accepteur simple dont les paramètres sont regroupés dans le tableau ci-dessous, a été introduit dans la couche absorbante de CIGS.

| Couche | Type de défaut | Densité, N_t (cm ⁻³) | Section efficace de capture (cm ²) | Energie, E_t (eV) (au dessus de E_V) |
|--------|---------------------------|------------------------------------|--|--|
| CIGS | Accepteur simple (-/0) | 10 ¹⁵ | 10 ⁻¹⁵ | 0,03 |

Tableau 4.4 : Les principaux paramètres du défaut superficiel (accepteur simple).

Les caractéristiques $J(V)$, $EQE(\lambda)$, $C(V)$ et $1/C^2(V)$ obtenues par simulation sont illustrées par les Figures 4.19 (a), (b), (c) et (d), respectivement.

Les paramètres photovoltaïques qui renseignent sur les performances de la cellule PV, à savoir la densité de courant (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion PV (η), déduits de la caractéristique $J(V)$ de la Figure 4.19 (a), sont répertoriées dans le tableau suivant :

| Paramètre | J_{cc} | V_{oc} | FF | η |
|-----------|-------------------------|----------|---------|----------|
| Valeur | 32,06 A/cm ² | 0,76 V | 80,12 % | 19,54 %. |

Tableau 4.5 : Paramètres de la cellule PV pour un défaut superficiel (accepteur simple).

Le rendement quantique externe (EQE) est illustré sur la Figure 4.19 (b). Il est compris entre 80% et 90% dans la gamme visible. Aux faibles longueurs d'onde (<400 nm), on remarque une chute importante de EQE . Cette chute est attribuée aux photons incidents qui sont perdus par absorption dans la couche de AZO. Dans la gamme de 400 nm à 575 nm, EQE a chuté d'environ 10% en raison de l'absorption incomplète des photons dans la couche tampon (CdS) ainsi qu'à la recombinaison des porteurs photogénérés à l'interface AZO/CdS.

Sous une polarisation inverse (de -2V à -0,5V) la caractéristique $C=f(V)$ donnée par la Figure 4.19 (c) qui est linéarisée par $1/C^2=f(V)$ (Figure 4.19 (d)) permet d'extraire la barrière de potentiel et la concentration N_A dans l'absorbeur. Pour une hétérojonction abrupte, pour laquelle les concentrations des porteurs des deux côtés de l'interface (N_A et N_D) sont uniformes, le carré de cette capacité varie linéairement avec la tension de polarisation inverse suivant l'équation suivante [6]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\varepsilon_p N_A + \varepsilon_n N_D)}{q \varepsilon_p \varepsilon_n N_A N_D} (V_{int} - V) \quad (4.9)$$

où : ε_n , ε_p sont les permittivités des semiconducteurs n-CdS et p-CIGS, respectivement, V la tension appliquée et V_{int} la valeur de V à l'intersection de la caractéristique $1/C^2=f(V)$ avec l'axe des abscisses. Cette dernière est donnée par la relation suivante [7] :

$$V_{int} = V_d + \frac{2K_B T}{q} \quad (4.10)$$

où : V_d est la hauteur de la barrière de potentiel appelée aussi tension de diffusion et

$\frac{k_B T}{q} = 25 \text{ mV}$ étant la tension thermique.

Comme $N_A \ll N_D$, (voir tableau (4.3)), l'équation (4.9) devient :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \epsilon_p N_A} (V_{int} - V) \quad (4.11)$$

L'extrapolation linéaire de la caractéristique $1/C^2=f(V)$ avec l'axe des abscisses dans l'intervalle 0V - 1V permet d'extraire la valeur de V_{int} et à partir de l'équation (4.10), on déduit la valeur de V_d .

| $N_t(\text{cm}^{-3})$ | $N_A(\text{cm}^{-3})$ | $V_d(\text{V})$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------|
| 10^{15} | 10^{15} | 0,81 |

Tableau 4.6 : valeurs de N_A et de V_d pour un défaut superficiel.

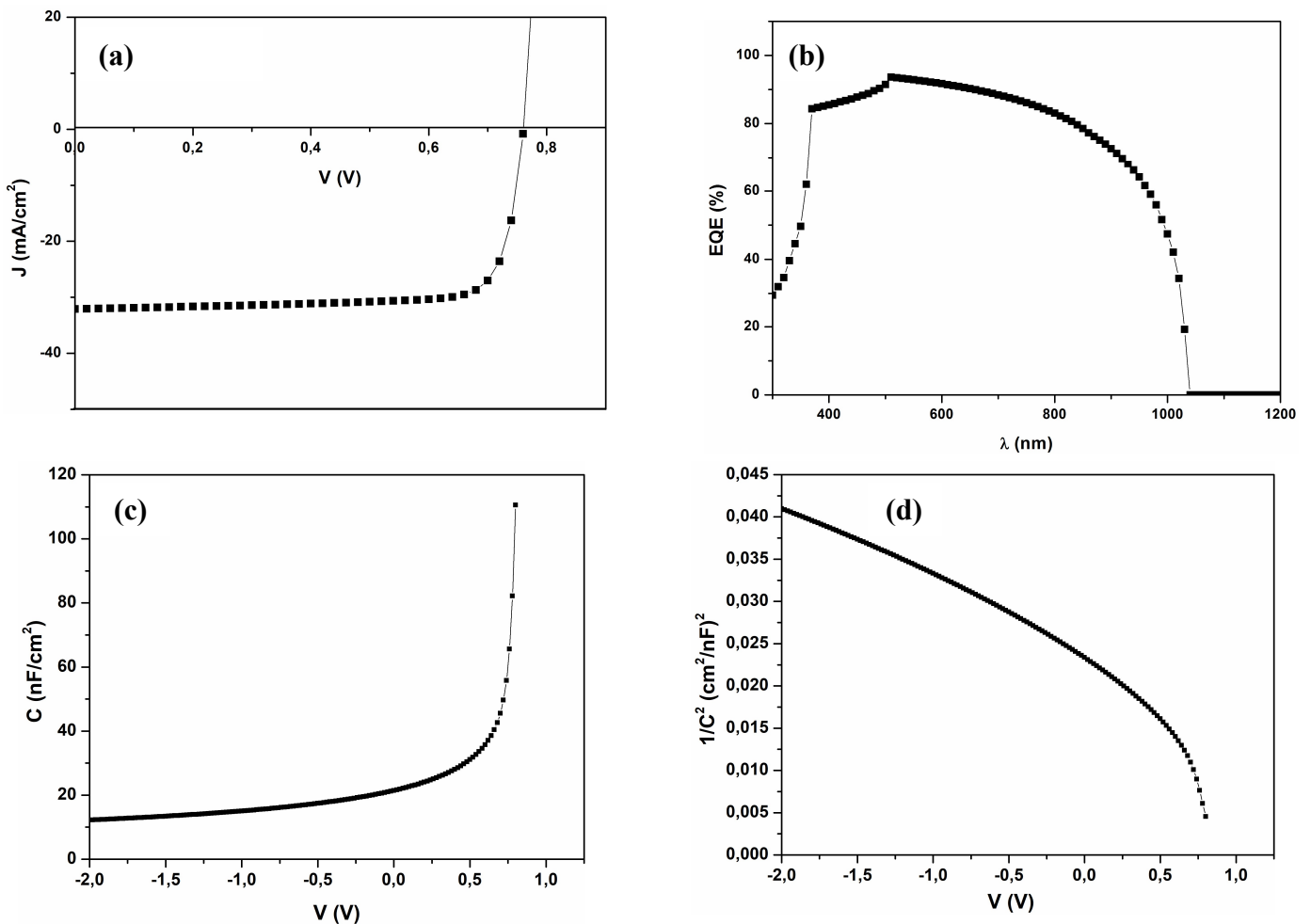


Figure 4.19 : Effet des défauts superficiels sur les performances de la cellule solaire à base de CIGS. (a) : la caractéristique $J=f(V)$, (b) : la réponse spectrale $EQE=f(\lambda)$, (c) : la caractéristique : $C=f(V)$ et (d) : la caractéristique $1/C^2=f(V)$.

4.4.3.2. Influence des défauts profonds.

Dans le but d'étudier l'influence des défauts profonds sur les performances de notre cellule, nous avons introduit dans l'absorbeur de CIGS un défaut accepteur double (-2/-/0) avec une concentration variable. Les paramètres de ce défaut sont résumés dans le tableau suivant :

| Couche | Type de défaut | Densité, N_t (cm^{-3}) variable | Section efficace de capture (cm^2) | Energie, E_t (eV) |
|--------|---------------------------|---|---|---------------------|
| CIGS | Accepteur double (-2/-/0) | 10^{12} ; 5×10^{14} ; 10^{16} | $1,39 \times 10^{-14}$ | 0,6 |

Tableau 4.7 : Les principaux paramètres du défaut profond (accepteur double).

Les valeurs des paramètres de performance de la cellule PV obtenues de la simulation sont reportées dans le tableau suivant :

| N_t (cm^{-3}) | J_{cc} (mA/cm^2) | V_{co} (V) | FF (%) | η (%) |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------|----------|------------|
| 10^{12} | 33,21 | 0,757 | 81,693 | 20,56 |
| 5×10^{14} | 33,11 | 0,749 | 79,415 | 19,71 |
| 10^{16} | 31,611 | 0,685 | 72,132 | 15,62 |

Tableau 4.8 : Paramètres de la cellule PV pour un défaut profond (accepteur double).

On remarque que ces valeurs déduites de la caractéristique $I(V)$ (Figure 4.20 (a)), diminuent avec l'augmentation de la concentration du défaut. Une forte diminution est enregistrée pour tous les paramètres pour la valeur de $N_t = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ entraînant une valeur de η de 15,62%.

La Figure 4.20 (b) montre le comportement du rendement quantique en fonction de la variation de la densité du défaut dans la couche CIGS. Lorsque la longueur d'onde est comprise entre 400 et 1000 nm, l'efficacité d'absorption diminue avec l'augmentation de N_t dans p-CIGS. Pour une densité de défauts de 10^{12} cm^{-3} , EQE a une valeur d'absorption maximale proche de 99 % dans le domaine du visible et du proche infrarouge et la structure a une réponse modérée dans le domaine UV. La perte dans l'ultraviolet du spectre incident peut

être justifiée par une collection modérée de porteurs dans la couche AZO. Lorsque la densité des défauts augmente à 10^{16} cm^{-3} , EQE diminue. La faible absorption dans la couche p-CIGS pour une forte densité de défauts est due au fait que le spectre correspondant n'est pas complètement absorbé par la couche. En outre, ces défauts étant situés près du milieu de E_g , agissent ainsi comme des centres de recombinaison et l'augmentation de la densité des défauts rend, par conséquent, les phénomènes de recombinaison plus importants et entraîne une diminution du nombre de porteurs, ce qui se répercute ensuite sur les performances de conversion.

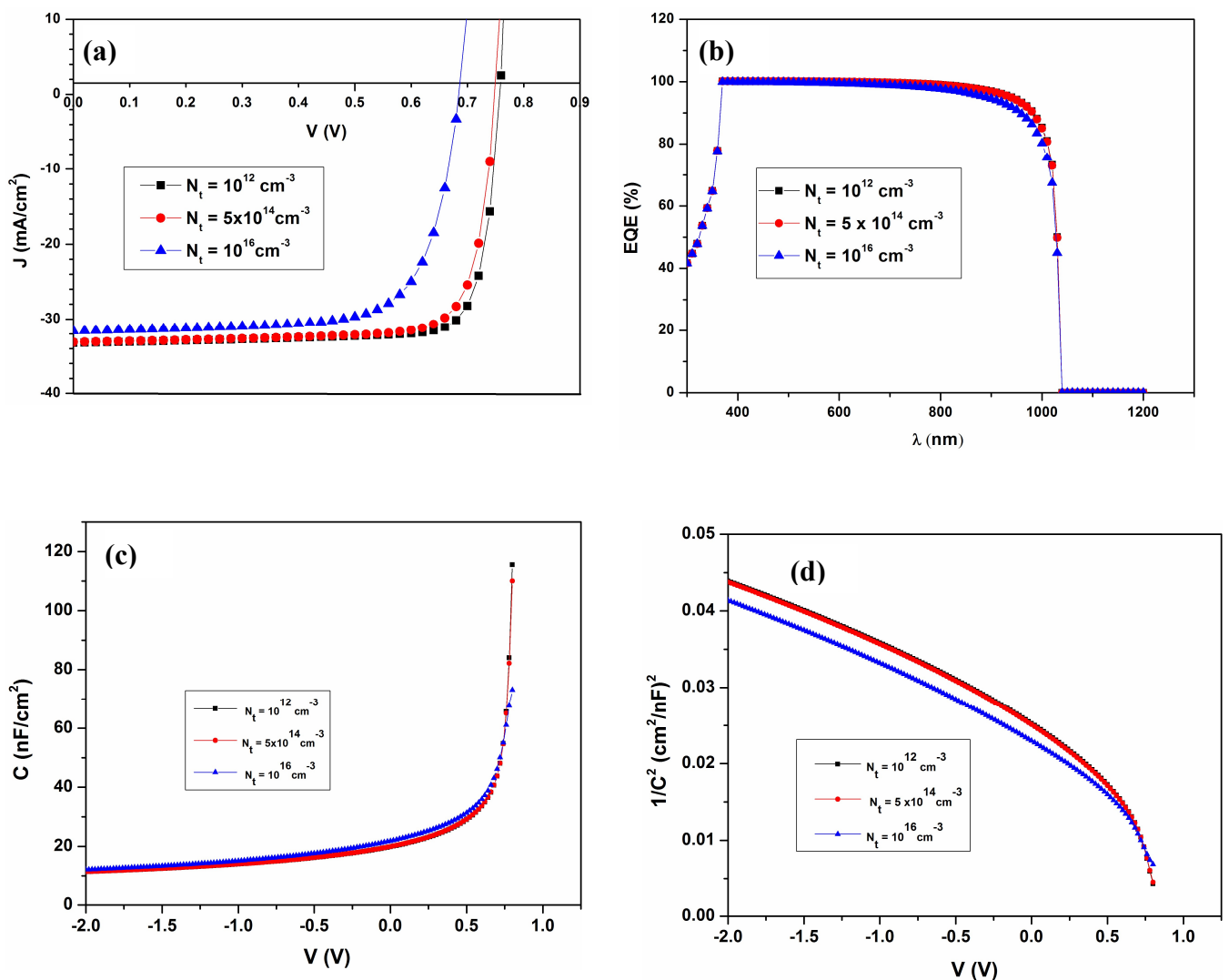


Figure 4.20 : Effet des défauts profonds sur les performances de la cellule solaire à base de CIGS. (a) : la caractéristique I(V), (b) : la réponse spectrale EQE (λ), (c) : la caractéristique C(V) et (d) : la caractéristique : $1/C^2$

De la même manière que pour le cas du défaut superficiel, les Figures 4.20 (c) et (d) ont permis de déduire les valeurs de la concentration N_A dans le CIGS ainsi que celle de V_d en fonction de la concentration N_t du défaut profond. Ces valeurs sont reportées dans le tableau suivant :

| N_t (cm ⁻³) | N_A (cm ⁻³) | V_d (V) |
|---------------------------|---------------------------|-----------|
| 10^{12} | 10^{15} | 0,79 |
| 5×10^{14} | 10^{15} | 0,8 |
| 10^{16} | 10^{15} | 0,85 |

Tableau 4.9 : Valeurs de N_A et de V_d pour du défaut profond.

4.5. Conclusion

La matière première que nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ a été obtenue à partir du lingot, dont la croissance a eu lieu dans un four tubulaire de type Carbolite, par la méthode du refroidissement lent du bain fondu. Des caractérisations électriques à l'effet Hall ont permis la confirmation d'une conductivité de type p du massif intentionnellement voulue par le calcul préalable des concentrations des quatre constituants du massif. La poudre que nous avons obtenue après broyage a été compactée et la pastille ainsi obtenue a fait office de matériau source pour le dépôt des couches minces de CIGS par notre technique simple et faible coût à savoir : la technique CSVT. A partir des caractérisations structurales, nous avons constaté que les cristallites sont à facettes bien soudées et superposées, ce qui représentent les spécificités d'un matériau absorbeur de haute efficacité PV. Les compositions structurales données par l'analyse par EDS montrent que nos échantillons sont quasi-stœchiométriques. Les spectres DRX montrent quant à eux une structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle suivant le plan (112). Cependant un léger décalage des pics vers les petits angles du spectre de CIGS2 par rapport à ceux du CIGS1 est remarqué. Il a pour conséquence l'induction d'une légère variation de E_g provoquée par l'augmentation de la concentration x de gallium comme le montre les compositions obtenues par EDS. D'autre part, l'analyse électrique à l'effet Hall dans la gamme de températures allant de 300 à 438 K nous a permis de déterminer, à partir des courbes d'Arrhenius de la conductivité électrique, les valeurs de l'énergie d'activation

(E_a) que nous avons pu attribuer à des niveaux de défauts intrinsèques. Pour le CIGS1, et à basse température la valeur de $E_a = 239,4$ meV correspond au niveau donneur profond du défaut antisite $\text{In}_{\text{Cu}}(0/+)$ au dessous de E_C , alors qu'un niveau profond à 563,9 meV déduit aux hautes températures se situe à proximité du milieu de la bande interdite. Il a été attribué au niveau accepteur profond $\text{Cu}_{\text{In}}(2-/-)$. De la même façon, deux niveaux de défauts ont été déduits pour l'échantillon CIGS2. Le premier détecté à basse température et situé à 72,7 meV et il est assigné au défaut accepteur superficiel V_{Cu} . La présence en particulier de ce défaut est une confirmation de l'auto-dopage de type P de nos couches de CIGS. Un défaut substitutionnel Cu_{In} est aussi obtenu à un niveau accepteur profond de 584.2 meV lorsque la température augmente. Les valeurs trouvées sont proches de ceux trouvés dans la littérature. En ce qui concerne la mobilité, son comportement en fonction de la température est étudié. Les faibles valeurs trouvées à basse température sont attribuées à l'ionisation des impuretés, alors que leur augmentation est due à l'agitation thermique causée par la montée en température. Les valeurs de R_s et n déduites de la caractéristique $I(V)$ de la structure Schottky, réalisée avec notre échantillon en CIGS déposé sur FTO par notre technique CSVT, correspondent également aux valeurs trouvées dans la littérature. Les résultats issus de la simulation numérique effectuée dans le but d'étudier l'effet des défauts sur les performances de la cellule PV dont les paramètres de la couche absorbante sont ceux de l'un de nos échantillons CIGS élaboré par notre technique CSVT à faible coût, montrent, que pour un défaut superficiel de type accepteur simple, les performances de la cellule ne sont pas affectées de façon conséquente. Ce type de défaut est particulièrement responsable de l'obtention de l'autodopage du composé (de type p). Par contre, les défauts profonds influent beaucoup sur les performances de la cellule solaire. Dans la mesure où ils sont situés au milieu de la bande interdite, ils agissent comme centres de recombinaison, diminuant ainsi le nombre de porteurs photogénérés, et par conséquent le rendement de conversion. On a constaté que plus leur concentration augmente et plus les performances se détériorent. Pour N_t de 10^{16} cm^{-3} le rendement chute de 20,56 à 15,62 %. La caractéristique $1/C^2 = f(V)$ a permis la déduction d'une valeur de N_A de $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et ce dans les deux cas. Cette valeur est en parfait accord avec celle mesurée par effet Hall à 300K (Figure 4.8 (a)). Cependant, V_d augmente considérablement pour atteindre 0,85V pour N_t de 10^{16} cm^{-3} . Cette augmentation confirme le taux de recombinaison élevé dû à l'augmentation de la concentration des défauts profonds. La barrière de potentiel étant élevée, les porteurs libres ne peuvent pas l'affranchir et par conséquent, ils se recombinent.

4.6 Références bibliographiques

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 19 (2011), 894–897, <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1078>.
- [2] S.B. Zhang, S.H. Wei, A.Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B* 57, pp. 9642–9656, 1998.
- [3] R. Marquez, C. Rincon, Defect physics of ternary chalcopyrite semiconductors, *Mater. Lett.* Vol.40, pp. 66–70, 1999.
- [4] M.S. Tyagi: Physics of Schottky barrier junction. In: Sharma, B.L. (ed.) *Metal Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*, pp. 1–160. Plenum Press, New York, 1984.
- [5] A. Bouloufa, K. Djessas, and D. Todorovic, “Structural and optical properties of Cu (In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 82–87, 2009.
- [6] S.M. Sze, *Physics Semiconductor Devices*, second ed., Wiley, New York, 1981.
- [7] H. Kroemer, *Surf. Sci.* Vol. 132, pp. 543–576, 1983.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse à dominance expérimentale, nous nous sommes fixés trois principaux objectifs. Le premier consiste en la croissance du matériau $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) en lingot par une technique simple et disponible au niveau de notre laboratoire de recherche LEM de l'UFAS-1. Dans la deuxième étape, le massif ainsi obtenu est caractérisé puis broyé et la poudre obtenue est utilisée comme matériau source pour le dépôt des couches minces de CIGS par un nouveau procédé de dépôt à faible coût et respectueux de l'environnement (CSVT). Finalement, les couches minces ont subi des caractérisations structurale et électrique et les résultats obtenus sont interprétés. La troisième partie est consacrée à la simulation numérique C.

Le lingot de CIGS est obtenu à partir d'un mélange stœchiométrique des éléments Cu, In, Ga et Se de haute pureté (5N). Les masses de ces éléments sont choisies pour une composition de Ga de $x=0.3$; c'est la valeur optimale pour réaliser des cellules solaires avec les meilleurs rendements de conversion. Le matériau massif $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ est synthétisé dans un four tubulaire de marque CARBOLITE moyennant la procédure du refroidissement lent programmé du bain fondu. Une caractérisation électrique à l'effet Hall a permis de confirmer sa conductivité de type p.

L'absorbeur CIGS est déposé sur des substrats (isolants : verre sodocalcique et électrodes transparentes conductrices: SnO_2 dopé fluor sur verre) à partir de sources sous forme de pastilles constituées de poudre dont la taille de grains est $< 40 \mu\text{m}$, obtenue à partir du matériau massif. La technique de dépôt utilisée est simple et à faible coût. Elle est basée sur le principe du transport chimique en phase vapeur dans un réacteur horizontal conçu au laboratoire MEPS (Université de Perpignan). Une durée de dépôt de 30 mn est fixée pour obtenir des épaisseurs de films de l'ordre de 2 à 3 μm (épaisseur optimale pour un absorbeur), et à des températures de substrat qui varient entre 400 °C et 530 °C.

Les films minces ont subi des caractérisations structurale et électrique, Les morphologies obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que les couches minces de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ sont très homogènes et de bonne qualité cristalline. Les analyses par diffraction aux rayons X ont montré la qualité polycristalline du matériau, avec la présence de plusieurs pics. Une orientation préférentielle suivant la direction (112) a été

observée ainsi que d'autres pics de la sous-structure chalcopyrite. Les compositions chimiques, déterminées par la spectroscopie à énergie dispersive, sont très proches de la stœchiométrie. Ceci démontre bien un des points forts de cette technique de dépôt. Les mesures électriques effectuées à haute température par effet Hall ont permis de déterminer les énergies d'activation qui sont associées à des défauts présents dans la couche mince. Les différentes valeurs de ces dernières déduites des courbes d'Arrhenius de la conductivité des porteurs majoritaires, correspondent bien à celles attribuées aux défauts intrinsèques trouvés dans le composé de base.

Lors de l'investigation électrique du contact Schottky : FTO/CIGS/Al, les paramètres obtenus de la caractéristique $I(V)$ sont une R_s de $93,7 \Omega$ et un facteur d'idéalité $n = 3,4$. Cette valeur élevée de n est confirmée dans la littérature et elle est associée au fort taux de recombinaison à l'interface.

Les résultats issus de la simulation numérique effectuée, moyennant le logiciel SCAPS-1D, dans le but d'étudier l'effet des défauts sur les performances de la cellule PV dont les paramètres de la couche absorbante sont ceux de l'un de nos échantillons CIGS élaboré par notre technique CSVT à faible coût, montrent, que pour un défaut superficiel de type accepteur simple, les performances de la cellule ne sont pas affectées de façon conséquente. Ce type de défaut est particulièrement responsable de l'obtention de l'autodopage du composé (de type p). Par contre, les défauts profonds influent beaucoup sur les performances de la cellule solaire. Dans la mesure où ils sont situés au milieu de la bande interdite, ils agissent comme centres de recombinaison, diminuant ainsi le nombre de porteurs photogénérés, et par conséquent le rendement de conversion. On a constaté que plus leur concentration augmente et plus les performances se détériorent. Pour N_t de 10^{16} cm^{-3} le rendement chute de 20,56 à 15,62 %. La caractéristique $1/C^2 = f(V)$ a permis la déduction d'une valeur de N_A de $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et ce dans les deux cas. Cette valeur est en parfait accord avec celle mesurée par effet Hall à 300K (Figure 4.8 (a)). Cependant, V_d augmente considérablement pour atteindre 0,85V pour N_t de 10^{16} cm^{-3} . Cette augmentation confirme le taux de recombinaison élevé dû à l'augmentation de la concentration des défauts profonds. La barrière de potentiel étant élevée, les porteurs libres ne peuvent pas l'affranchir et par conséquent, ils se recombinent.

En perspectives, nous comptons utiliser les absorbeurs de CIGS obtenus par la CSVT ainsi que des couches tampon en In_2S_3 , un matériau alternatif au matériau CdS qui s'avère toxique, pour réaliser des cellules solaires dans la configuration bifaciale de type:

ZnO:Al/i-ZnO/In₂S₃/CIGS/SnO₂:F/Verre en vue d'étudier l'impact de notre technique de dépôt sur les performances de la cellule notamment sur le rendement de la conversion.

D'autres efforts sont également à entreprendre sur les propriétés de ces absorbeurs en vue d'améliorer leurs performances, leur reproductibilité ainsi que leur stabilité et d'envisager de nouveaux matériaux moins coûteux tels que le Cu₂ZnSn(S,Se)₄ et le Cu₂Sn(S,Se)₃ connus pour leur abondance dans la nature.

Production scientifique

Production scientifique

Publication

N. Oulmi, A. Bouloufa, A. Benhaya, R. Mayouche, "CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ thin films' properties grown by close-spaced vapor transport technique for second-generation solar cells," Mater. Renew. Sustain. Energy, Vol. 8, no. 13, pp. 1-8, 2019.

Communications

- Bouloufa and **N. Oulmi**," SnO₂:F/p-Cu(In,Ga)Se₂/Al Schottky contacts analysis of photovoltaic chalcopyrite thin film absorbers", Fourth European Conference on Renewable Energy (ECRES), 28-31 August. 2016, Istanbul, Turkey.
- **N. Oulmi** , A. Bouloufa, A. Benhaya and A. Mayouche, "The temperature effect on electrical parameters of CIGS thin films grown by CSVT", International Conference on Materials Science , (ICMS 2018), September 12-14, 2018, SETIF, ALGERIA.



CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ thin films' properties grown by close-spaced vapor transport technique for second-generation solar cells

N. Oulmi^{1,2,4} · A. Bouloufa^{1,2} · A. Benhaya^{3,4} · R. Mayouche²

Received: 27 February 2019 / Accepted: 1 August 2019 / Published online: 10 August 2019
© The Author(s) 2019

Abstract

In this paper, CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ (CIGS) thin films are deposited on both glass (SLG) and glass/SnO₂:F (SLG/FTO) substrates, by close-spaced vapor transport technique. The Hall effect measurements are performed in the temperature range (300–438 K) for the two SLG/CIGS samples namely CIGS1 and CIGS2, grown at substrate temperature (T_s) of 470 °C and 510 °C, respectively, to investigate the temperature effect on the electrical parameters such as hole concentration (p), conductivity (σ) and mobility (μ). As results, from Arrhenius diagram of (p) and (σ), bandgap energy (E_g) of about 1.38 eV and 1.24 eV are extracted for CIGS1 and CIGS2, respectively. Besides, activation energies (E_a) at 563.9 meV and 239.4 meV are determined for CIGS1 whereas values at 584.2 meV and 72.7 meV are obtained for CIGS2. Furthermore, average mobilities of 1.83 cm²/V s and 1.77 cm²/V s are achieved for CIGS1 and CIGS2 thin films, respectively. Pure aluminum (Al) Schottky contacts are deposited on the front side of FTO/CIGS thin film-devices by physical vapor deposition. Current–voltage (I – V) characteristics are measured and used to extract the electrical parameters of FTO/CIGS/Al Schottky diode using the one diode model. The electrical parameters including series resistance (R_s) of about 93.7 Ω and an ideality factor (n) around 3.47 indicate that the generation–recombination mechanism is predominant.

Keywords CIGS · Thin film · CSVT · Hall effect · Schottky contact

Introduction

The photovoltaic (PV) material Cu–III–VI₂ is currently one of the most promising materials for producing thin-film solar cells. Among them, CuInSe₂ (CIS) with a chalcopyrite structure has been used as an absorber layer in PV devices [1]. It is a direct bandgap semiconductor material and has a large absorption coefficient (10⁵ cm⁻¹) [2]. To produce efficient PV devices it is important to match the bandgap of the absorber layer to the solar spectrum [3]. The ideal E_g for

the solar spectrum is 1.4 eV, however, CIS has only E_g of 1.02 eV. For that, the E_g of CIS can be increased by partial substitution of indium (In) cation with other group III elements such as gallium (Ga). The Ga amount (x) increases the CIGS bandgap from 1.0 eV for CIS ($x=0$) to about 1.68 eV for CuGaSe₂ (CGS) ($x=1$). Until now, the polycrystalline CIGS-based thin films solar cell has reached an efficiency conversion record of about 22.6% [4]. Several methods have been adopted to grow CIGS layers, such as co-evaporation [5], RF-magnetron sputtering [6, 7], electrodeposition [8], multi-layer precursor method [9], rapid thermal processing (RTP) [10]. All these techniques are mainly complex and expensive. In contrast, the close-spaced vapor transport technique (CSVT), using iodine as transport agent offers several advantages among them, simplicity and the possibility to use a large substrate with large surfaces. This method is of less cost since that, the elaboration of CIGS polycrystalline thin films is done without secondary vacuum [11–14].

It is well known that the performance of the devices based on semiconductors and integrated circuits depends on the quality of the metal/semiconductor contacts. Schottky contacts (i.e., rectifier) have been used as test means to

✉ A. Bouloufa
abdeslam_bouloufa@yahoo.fr

¹ Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas de Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria

² Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux, Université Ferhat Abbas de Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria

³ Laboratoire d'Electronique Avancée, Université Mostefa Benboulaïd- Batna 2, 05000 Batna, Algeria

⁴ Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Mostefa Benboulaïd- Batna 2, 05000 Batna, Algeria

investigate both the surfaces of the semiconductors material and their physical/electrical properties [15, 16]. Then, to prepare efficient Schottky contacts, good understanding of these properties is crucial. Al/p-CIS Schottky junctions have been fabricated and characterized by several researchers and important results have been obtained. Chan and Shih [17] have investigated the electrical properties of Al/p-CIS structure using current–voltage (I – V) and capacitance–voltage (C – V) measurements. Furthermore, Tecimer et al. [18] have studied the electrical properties of Al/p-CIS/Mo structure and obtained their forward and reverse bias I – V characteristics in a wide temperature range of 100–300 K. Again, Hamrouni et al. [19] have investigated the temperature effects on electrical properties of Al/p-CIS/FTO thin-film Schottky junction using I – V , C – V characteristics and the impedance measurements in the temperature range of 300–425 K. Accordingly, the I – V characteristic at (RT) has confirmed that the junction behaves as a Schottky diode. Also, it has been concluded that, the high value of ideality factor, (3.98) which has obtained from $dV/d \ln(I)$ versus the current density at RT, is probably due to both the potential drop and the recombination through the interfacial layer. Moreover, the C – V measurements have indicated that the carrier concentration of annealed CIS films is about 10^{15} cm^{-3} while both the depletion layer width and the barrier height decrease with T . From the impedance spectra, it has been founded that R_s , R_{sh} , and C decrease with the increase of the annealing temperature.

While considerable research effort has been devoted to the investigation of the CIS-based Schottky diodes, only few studies were reported on the CIGS Schottky structures. Therefore, the present work includes two main parts. First, we have studied the temperature dependence on the electrical parameters of SLG/p-CIGS/Cu structures, which are obtained by depositing copper (Cu) on front side of CIGS

layer by PVD, in the temperature range of 300–428 K using the Hall Effect technique. Second, a Schottky junction has been fabricated by depositing Al on front side of SnO_2 :F/p-CIGS thin film using PVD technique, and (I – V) characteristic has been measured at RT. The electrical parameters of the proposed structure have been extracted using the one-diode model and they have served to understand the predominant current conduction phenomena.

Experimental details

Using our CSVT [11–14], polycrystalline CIGS thin films with a thickness of about $\sim 2 \mu\text{m}$ were deposited on two types of substrates; SLG and SLG/FTO. The principle of the CSVT is based on the achievement of a chemical reversible equilibrium and the transport in a gaseous phase. Its important feature is the close spacing between the source and the substrate which is less than 1 mm, and which leads to a significant change in the transport mechanisms.

After establishing a primary vacuum in the horizontal sealed reactor, Fig. 1, a quartz holed spacer is introduced between the source and the substrate that are arranged face to face and heated separately with two different temperatures, where the difference between them is assumed to be some tens of degrees. The transporting agent, which is the solid iodine in the case of chalcopyrite semiconductors, diluted in a carrier gas which is the inert argon, reacts with the source which is the CIGS powder to form a volatile compound. This latter is then transported to the substrate where the reverse reaction takes place. The thin films are obtained with a polycrystalline structure. Their grain size can be controlled by T_s and iodine pressure in the quartz reactor. This process is done without secondary vacuum [11–14].

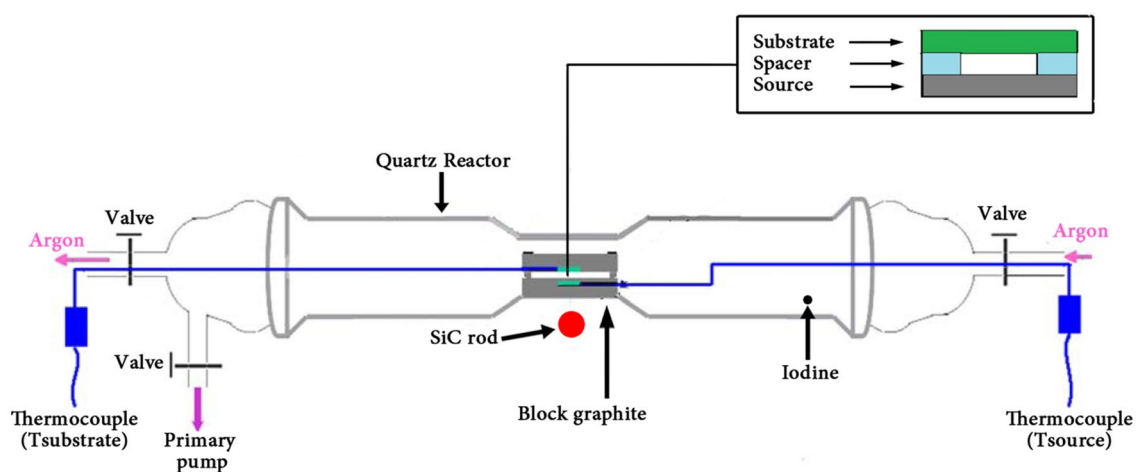


Fig. 1 Schematic of horizontal CSVT reactor system

The surface morphology of the layers is studied by scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-7001F. The composition studies are done by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) through JEOL JSM 5310 LV equipment. The crystalline phases are examined using X-ray diffraction (XRD) by a Philips PW1729 diffractometer.

Afterwards, Cu-Ohmic and Al-Schottky contacts were deposited through masks onto SLG/CIGS and FTO/CIGS thin films, respectively, by Torr SQM-160 PVD system. Cu and Al of 99.99999% purity were used. Previously and to remove impurities, the CIGS layers were immersed in a mixture of bromine/methanol (0.1/0.9) solution for 30 s, rinsed with deionized water and dried in the furnace at 70 °C for 5 min. The masks were pre-cleaned with ethanol and rinsed with deionized water. Then, they were degreased in a bath of hydrochloric acid (HCl) for 15 min, followed by repeated rinsing with deionized water. This operation is completed by washing the masks with ethanol for 15 min followed by a rinse for 5 min with deionized water and then they were dried in the furnace at 70 °C for 5 min.

In case of Schottky structure, the circular Al-Schottky contacts with a diameter of about 1 mm and a thickness of about 50 nm were thermally evaporated at a pressure of 7.47×10^{-7} kPa. The similar operation was performed for Cu-Ohmic contacts, where the circular Cu contacts with a diameter of about 1 mm and the thickness of about 70 nm were deposited at a pressure of about 4.35×10^{-7} kPa.

The electrical parameters' characterization is investigated by (*I*–*V*) measurements on FTO/CIGS/Al-Schottky structure using a Keithley 4200 CSC system and on SLG/CIGS/Cu structure by Hall Effect measurements in the temperature range of 300–438 K using Ecopia HMS-5300 equipment.

Results and discussion

SEM surface morphologies of CIGS1 and CIGS2 thin films are shown in Fig. 2a, b. As it can be seen, superimposed and faceted grains of different sizes were obtained and which proves their high-efficiency absorber nature [13].

One of the advantages of CSVT is the ability to produce thin film with structural properties allowing a good photovoltaic response. This evidence is shown by the experimental data obtained by EDS measurements (Table 1), which confirms that near-stoichiometric compositions were obtained.

To examine the crystalline state of the films, XRD measurements are carried out. Figure 3 shows their XRD patterns. The XRD spectra of CIGS1 (Fig. 3a) thin film exhibits diffraction peaks at about 27.18°, 44.95°, 53.26°, 65.34°, and 72.08° which correspond to intensity of a major peak (112) and the minor peaks such as (220/204), (312/116), (400/008), and (332/316), respectively, (JCPDS 35-1102). In the other hand, diffraction peaks of CIGS2 thin-film (Fig. 3b) appeared at 26.94°, 44.69°, 52.94°, 65.03°, and 71.83°. They correspond to intensity of a major peak (112) and the minor ones such as (220/204), (312/116), (400/008),

Table 1 Elemental composition of CIGS1 and CIGS2 thin films obtained by EDS

| Material | Atomic composition (%) | | | | |
|----------|------------------------|-------|------|-------|--------------|
| | Cu | In | Ga | Se | Ga/(Ga + In) |
| CIGS1 | 24.39 | 17.49 | 8.55 | 49.57 | 0.328 |
| CIGS2 | 26.29 | 20.18 | 7.06 | 46.47 | 0.26 |

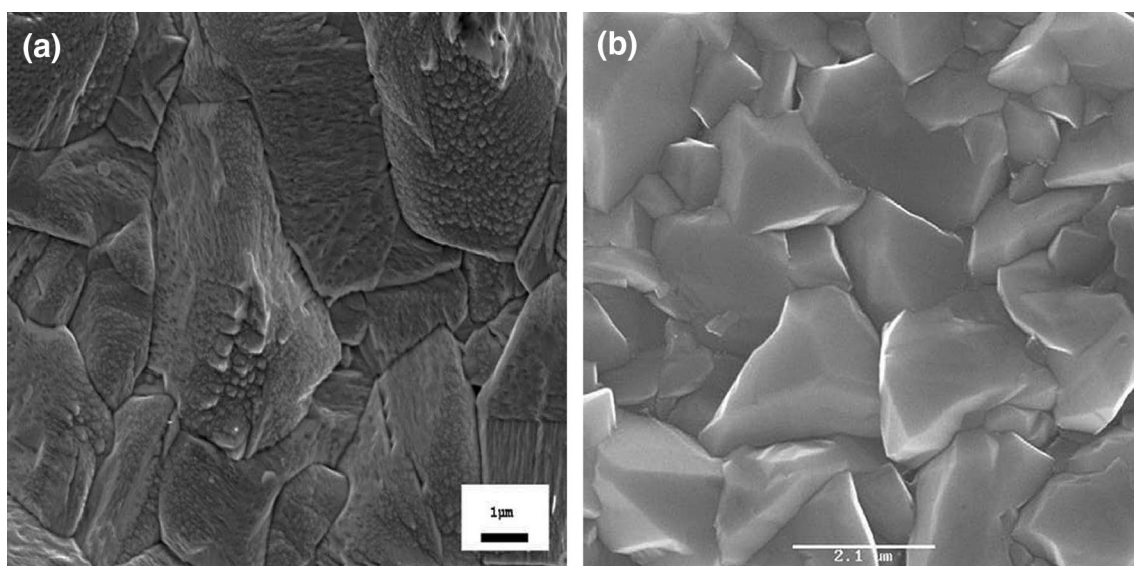


Fig. 2 SEM surface image of **a** CIGS1 and **b** CIGS2 thin films

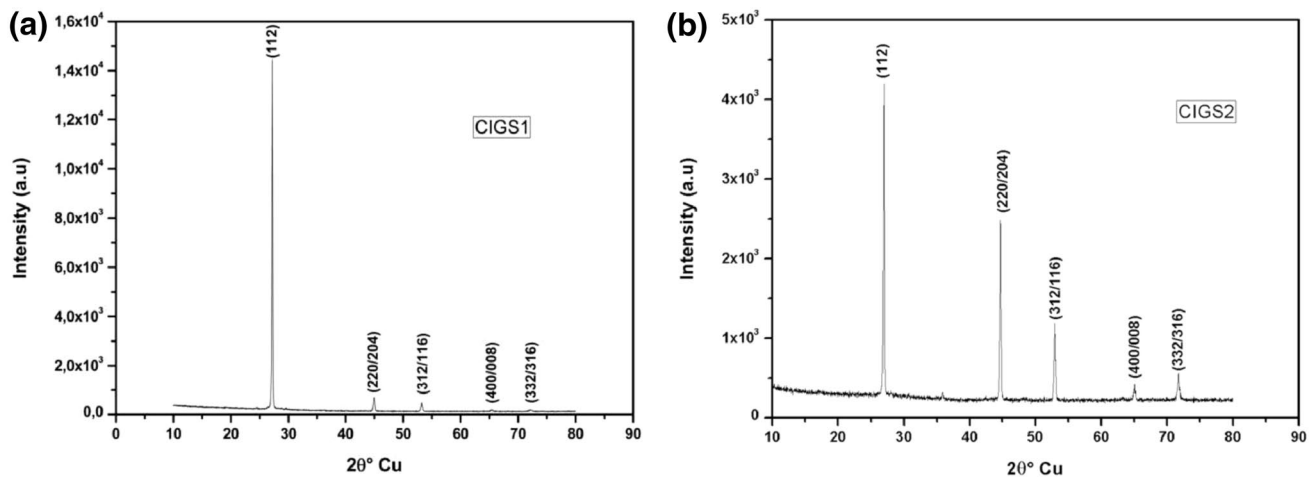


Fig. 3 XRD spectra of **a** CIGS1 and **b** CIGS2 thin films

and (332/316), respectively. As observed, both films exhibit diffraction XRD patterns which are typically the same of chalcopyrite structure. However, a small shift of peak positions towards the lower angles is clearly visible when the substrate temperature increases. Shifts in XRD peak positions are caused by an increase in the Ga/(Ga + In) ratio which in turn could lead to a slight variation in the bandgap (Table 1) [12].

Electrical properties

Hall measurements have been done in the temperature range of 300–438 K on CIGS1 and CIGS2 thin films. The electrical parameters such as hole concentration (p), conductivity (σ) and mobility (μ) are extracted. Figure 4a, b illustrate p dependence on the temperature of the two samples. At high

temperature, the behavior of the semiconductor becomes intrinsic; therefore, the carrier concentration of holes is expressed as follows:

$$p = n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2K_B T}\right) \quad (1)$$

where n_i is the intrinsic concentration, N_C is the effective density of states in conduction band (E_C), N_V is the effective density of states in valence band (E_V), K_B the Boltzmann's constant and T the temperature.

From the Arrhenius plots, $\ln(p)$ versus $1/T$, of CIGS1 and CIGS2, the obtained E_g is about 1.38 eV and 1.24 eV, respectively, which are higher compared to the standard E_g (= 1.15 eV). The two increases of E_g correspond to the excess of In which led to the increase of the open circuit voltage (V_{oc}) and to the decrease of short-circuit current (I_{sc}).

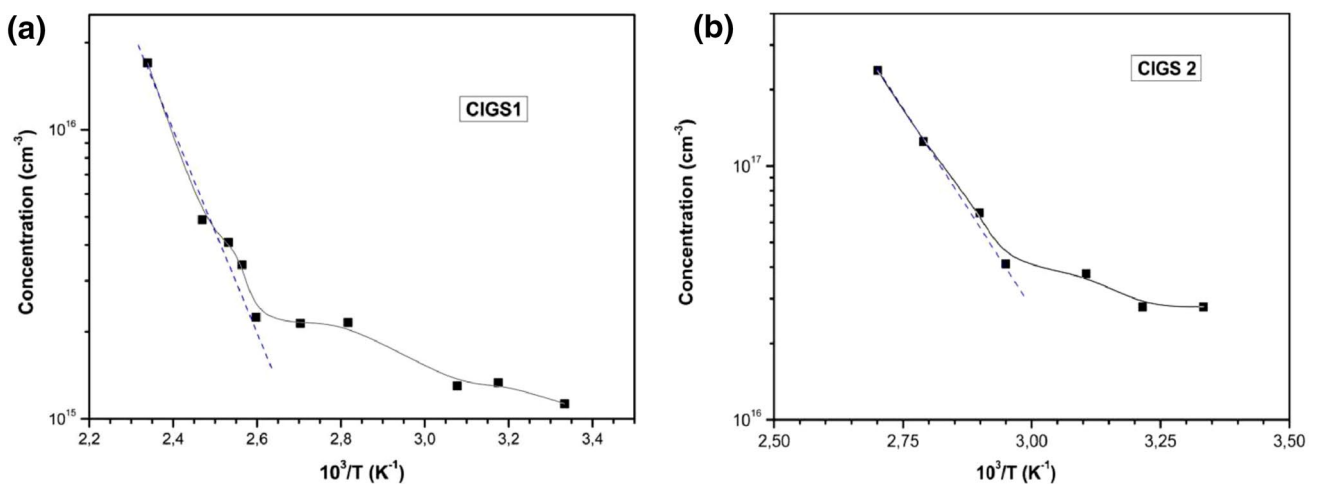


Fig. 4 Carrier concentration versus $1/T$ of **a** CIGS1 and **b** CIGS2 thin films

This in turn may lead to performance degradation of the thin film-based solar cell.

The electrical conductivity (σ) of the layers was measured as a function of temperature in the range (300–438 K). Results are summarized in Fig. 5. It is worth noticing that the conductivity is almost constant at low temperature, due to the ionization of nearly all impurities, whereas, a significant increase is observed at high temperature. This is due to the contribution of the band-to-band transitions which results in an increase in the free carrier’s concentration.

The values of activation energy (E_a), at high and low temperatures, were determined from the Arrhenius plots, $\ln(\sigma)$ versus $1/T$, as illustrated in Fig. 6. For CIGS1 (Fig. 6a), the obtained E_a is about 239.4 meV, in the temperature range of 300–390 K. This level can correspond to the deep donor-level antisite defect In_{Cu} (0/+), below E_C , as it is demonstrated by Zhang et al. [20]. At high temperature range

(390–400 K), a deep level at 563.9 meV is deduced. This high energy situated near the midgap may correspond to a deep acceptor level Cu_{In} (2-/-) [20]. For CIGS2, (Fig. 6b), a defect transition level: $E(-/0) = E_V + 0.0727(2-/-)$ meV, in the temperature range (300–400 K), is deduced and assigned to a shallow acceptor defect V_{Cu} as explained in [20, 21]. Essentially, the p-type self-doping of CIGS is due to the low formation and shallow energy of this kind of defect. In the high-temperature range (400–438 K), the obtained deep acceptor level at $E(2-/-) = E_V + 584.2$ meV can correspond to the antisite Cu_{In} [20].

The mobility versus temperature is shown in Fig. 7a, b. In the temperature range (300–400 K), average values of about $1.83 \text{ cm}^2/\text{V s}$ and $1.77 \text{ cm}^2/\text{V s}$ were obtained, respectively, for CIGS1 and CIGS2. These low values are due to the increase in impurity scattering, which reduces the free carrier’s movement. However, in the temperature range

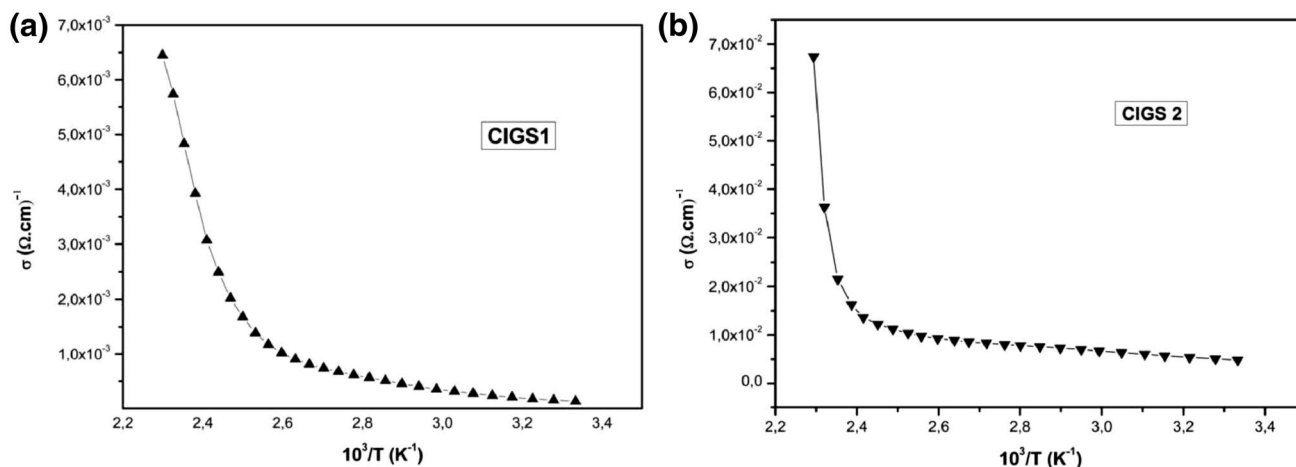


Fig. 5 Temperature-dependent conductivity of a CIGS1 and b CIGS2 thin films

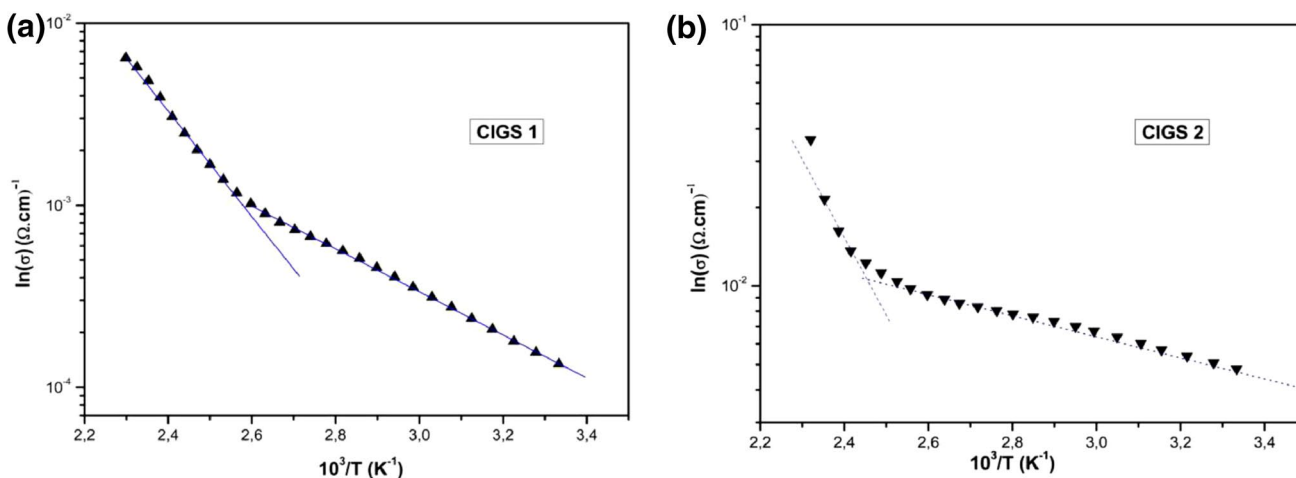


Fig. 6 Arrhenius plot of a CIGS1 and b CIGS2 thin films

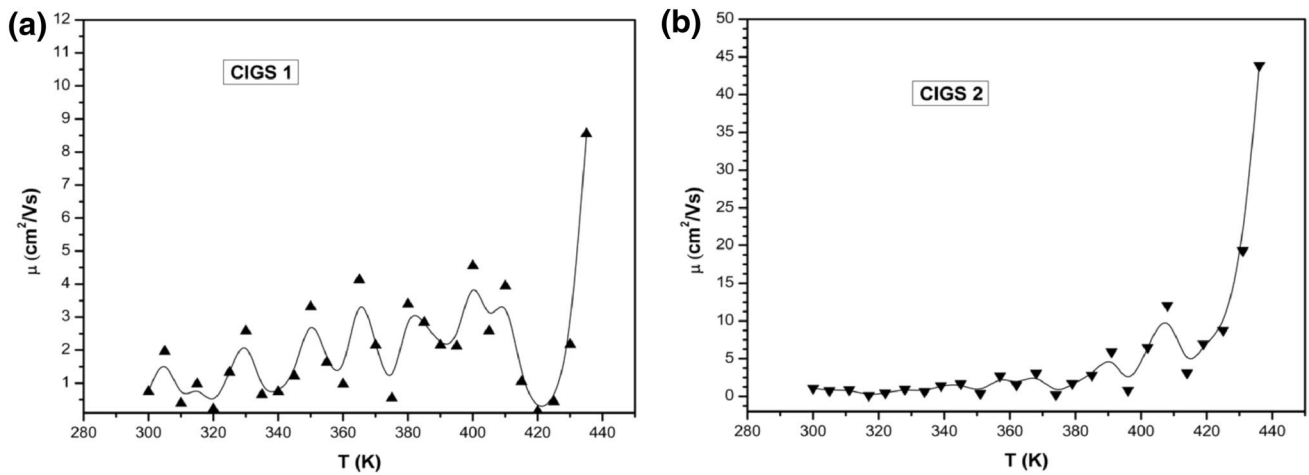


Fig. 7 Temperature-dependent mobility of **a** CIGS1 and **b** CIGS2 thin films

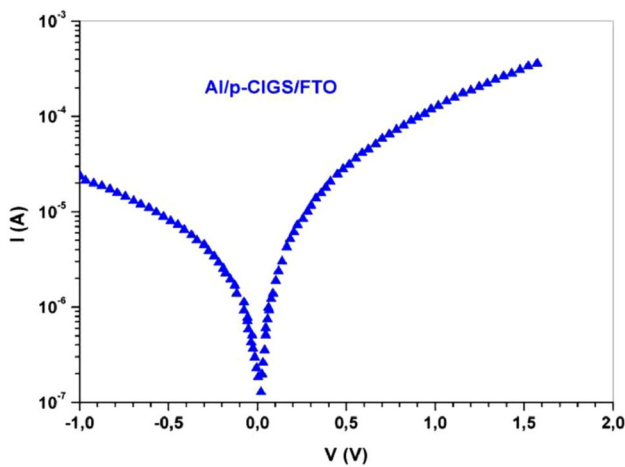


Fig. 8 *I*–*V* characteristic of FTO/p-CIGS/Al Schottky diode in dark and at RT

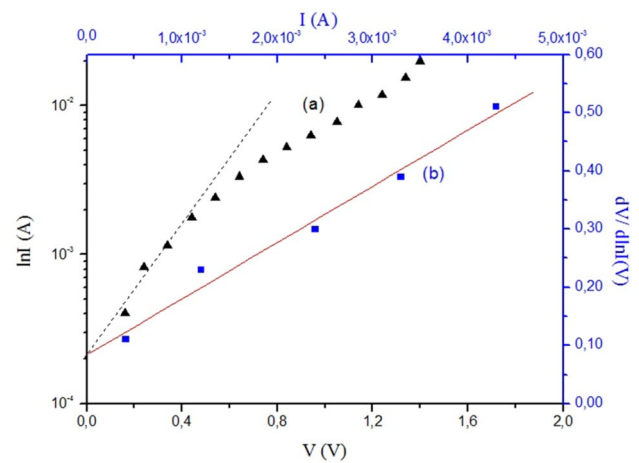


Fig. 9 **a** Semi-logarithmic plot of the *I*–*V* characteristic of FTO/p-CIGS/Al Schottky diode at RT and **b** $\frac{dV}{d\ln(I)}$ versus *I* characteristic of the FTO/p-CIGS/Al Schottky diode at RT

(400–438 K) the value of the mobility increases with the increase of the temperature for both samples. This is mainly due to lattice scattering (phonons) that results in higher carriers moving speed, and therefore, the deviation becomes weak due to the Coulomb field.

Current–voltage characteristics

The (*I*–*V*) characteristic of the FTO/p-CIGS/Al junction in dark and at RT and studied under forward and reverse bias conditions acts like a Schottky diode which is confirmed by the obtained rectifying behavior as shown in Fig. 8.

In the forward bias, the (*I*–*V*) relationship of Schottky contact based on the thermionic emission (TE) theory [22] is given by Eq. (2):

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{q}{nK_B T} (V - R_s I) \right) - 1 \right] \quad \text{for } V \geq 3K_B T/q. \tag{2}$$

where I_s is the current saturation, q the electronic charge, V the bias voltage, R_s the series resistance and n the ideality factor.

The logarithmic form of the approximated version of Eq. (2) can be written as:

$$\ln I = \ln I_s + \frac{q}{nK_B T} (V - R_s I) \tag{3}$$

From Fig. 9a, which illustrates a semi-logarithmic plot of the (*I*–*V*) characteristic of the Schottky diode, the reverse current saturation is deduced at about 190 μ A.

The differentiation of Eq. (3) is given by:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = R_s I + \frac{nK_B T}{q} \quad (4)$$

Figure 9b shows a linear behavior of this variation. Hence, R_s and n are easily extracted. They are estimated to be 93.7 Ω and 3.47, respectively. These results are in good agreement with the work in [19]. The higher value obtained for n can be explained by the eventual potential drop and the recombination current through the interfacial layer [19, 22, 23].

Conclusion

Polycrystalline CIGS thin films have been grown by the close-spaced vapor transport (CSVV) technique onto two different substrates SLG and SLG/FTO. The investigations of structural and electrical properties of CIGS1 and CIGS2 thin films have been carried out in this work. The XRD spectra reveal that the films have a polycrystalline structure with a preferential orientation in the (112) plane. In addition, the slight shift of the peaks towards the lower angles was due to the slight energy bandgap variation. The latter is due to the increase of the Ga composition, as confirmed by the Ga/(Ga + In) ratios. Also, SEM studies have indicated faceted and superimposed grains of different sizes, which is typically of high-efficiency absorbers. Furthermore, EDS studies confirm that near-stoichiometric compositions are obtained. At low-temperature range, the obtained E_a is about 239 meV and 72.7 meV for CIGS1 and CIGS2 thin films, respectively. The former is assigned at the deep donor level In_{Cu} antisite and the latter at a shallow acceptor defect V_{Cu} . While, at high-temperature range, the obtained E_a is about 563.9 meV and 584.2 meV above E_V , for CIGS1 and CIGS2 thin-films, respectively, corresponding both to the deep acceptor level Cu_{In} antisite with the activity (2-/-). At high-temperature range, the mobility of the two thin films increases, due to the predominant lattice scattering (phonons) mechanism. While, at low-temperature range, the obtained mobility average values are about 1.83 $cm^2/V s$ and 1.77 $cm^2/V s$ for CIGS1 and CIGS2, respectively. This decrease in mobility is mainly due to the involved impurity scattering. The forward bias ($I-V$) characteristics at RT of the $SnO_2:F/p-CIGS/Al$ structure, based on thermionic emission (TE) theory have been also investigated. The high value found for n can be assigned to both the potential drop and the recombination through the interfacial layer.

Funding This study was funded by Ferhat Abbas Sétif-1 University.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

References

1. Rawat, K., Manisha, C., Shishodia, P.K.: Investigation of CuInSe₂ thin films deposited by laser ablation method. *Emerg. Mater. Res.* **5**(2), 259–263 (2016)
2. Neumann, H.: Optical properties and electronic band structure of CuInSe₂. *Sol. Cells* **16**, 317–333 (1986)
3. Contreras, M., Mansfield, L., Egaas, B., Li, J., Romero, M., Noufi, R., Rudiger-Voigt, E., Mannstadt, W.: Improved energy conversion efficiency in wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂. *Sol. Cells*. In: 37th IEEE International Conference on Photovoltaic Specialists (PVSE 37), Seattle (2011)
4. Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M.: Effects of heavy alkali elements in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys. Status Solidi RRL* **10**, 583–586 (2016)
5. Huang, C.H., Chuang, W.J., Lin, ChP, Jan, Y.L., Shih, Y.C.: Deposition technologies of high-efficiency CIGS solar cells: development of two-step and co-evaporation processes. *Crystals* **8**, 296 (2018). <https://doi.org/10.3390/cryst8070296>
6. Xiang, J., Huang, X., Lin, G., Tang, J., Ju, C., Miao, X.: CIGS thin films for Cd-free solar cells by one-step sputtering process. *J. Electron. Mater.* **43**, 2658–2666 (2014)
7. Bouchama, I., Djessas, K., Bouloufa, A., Gauffier, J.L.: Characterization of high quality Cu(In, Ga)Se₂ thin films prepared by rf-magnetron sputtering. *Phys. Status Solidi C* **10**, 129–132 (2013)
8. Chandran, R., Panda, S.K., Mallik, A.: A short review on the advancements in electroplating of CuInGaSe₂ thin films. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **7**, 6 (2018). <https://doi.org/10.1007/s40243-018-0112-1>
9. Chantana, J., Hironiwa, D., Watanabe, T., Teraji, S., Kawamura, K., Minemoto, T.: Estimation of open-circuit voltage of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells before cell fabrication. *Renew. Energy* **76**, 575–581 (2015)
10. Lovelett, R.J., Hanket, G.M., Shafarman, W.N., Birkmire, R.W., Ogunnaike, B.A.: Design and experimental implementation of an effective control system for thin film Cu(InGa)Se₂ production via rapid thermal processing. *J. Process Control* **46**, 24–33 (2016)
11. Massé, G., Djessas, K.: Thermodynamical study of the preparation of CuInSe₂ thin films in vertical closed tube systems. *Thin Solid Films* **237**, 129–133 (1994)
12. Nouri, M., Djessas, K., Gauffier, J.L., El Mir, L., Alaya, S.: Effect of the growth temperature on the structural, morphological and electrical properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ layers grown by CSVV technique. *Thin Solid Films* **516**, 7088–7093 (2008)
13. Bouloufa, A., Djessas, K., Todorovic, D.: Structural and optical properties of Cu(In, Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **12**, 82–87 (2009)
14. Abounachit, O., Chehouani, H., Djessas, K.: Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ thin films using close spaced vapor transport technique. *Thin Solid Films* **520**, 4841–4847 (2012)
15. Parameshwari, P.M., Shrishya, B.V., Satyanarayana-Bhat, P., Gopalakrishna, N.K.: Electrical behavior of CdS/Al Schottky

- barrier diode at low temperatures. *Mater. Today: Proc.* **3**, 1620–1626 (2016)
16. Mwanemwa, B.S., Legodi, M.J., Mlambo, M., Nel, J.M., Diale, M.: Structural, morphological, optical and electrical properties of Schottky diodes based on CBD deposited ZnO: Cu nanorods. *Superlattices Microstruct.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.04.018>
 17. Chan, C.L., Shih, I.: Al/p-CuInSe₂ metal semiconductor contacts. *J. Appl. Phys.* **68**, 156–160 (1990)
 18. Tecimer, H., Aksu, S., Uslu, H., Atasoy, Y., Bacaksız, E., Altındal, S.: Schottky diode properties of CuInSe₂ films prepared by a two-step growth technique. *Sens. Actuators A* **185**, 73–81 (2012)
 19. Hamrouni, S., Boujmil, M.F., Ben Saad, K.: Electrical properties of the Al/CuInSe₂ thin film Schottky junction. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **4**, 224–235 (2014)
 20. Zhang, S.B., Wei, S.H., Zunger, A., Katayama-Yoshida, H.: Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B* **57**, 9642–9656 (1998)
 21. Marquez, R., Rincon, C.: Defect physics of ternary chalcopyrite semiconductors. *Mater. Lett.* **40**, 66–70 (1999)
 22. Tyagi, M.S.: Physics of Schottky barrier junction. In: Sharma, B.L. (ed.) *Metal Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*, pp. 1–160. Plenum Press, New York (1984)
 23. Tung, R.T.: Recent Advances in Schottky Barrier Concepts. *Mater. Sci. Eng.* **35**, 1–138 (2001)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

ملخص :

تعدّ تقنيّة الخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة حاليًا موضوع بحث مكثف. من خلال الجمع بين المردود والإستقرار واحترام البيئة، تعتبر المركبات الكالكوبيرات CIGS الأكثر واعدة في هذا المجال. يتماشى مشروع هذه الأطروحة مع منظور تطوير وتوصيف ماصات من الطبقات الرقيقة CIGS للتطبيقات الكهروضوئية و محاكاة بنية طبقات رقيقة تعتمد على CIGS . تمّ الحصول على المادة الأولية اللازمة لترسيب هذه الطبقات الرقيقة من المادة الصلبة (سبيكة) التي تم الحصول عليها عن طريق النمو ، في فرن أنبوبي بطريقة التبريد البطيء المبرمج للحمام المصهور . تم استخدام عملية جديدة منخفضة التكلفة تسمى: النقل الكيميائي في مرحلة البخار في فضاء مغلق (CSVT) لتطوير الطبقات الرقيقة بناء على ظروف التشغيل المثلى المستخلصة من الدراسة الديناميكية الحرارية المسبقة. كشفت التحليلات عن طريق القياسات الهيكلية (MEB ، DRX ، EDS) والقياسات الكهربائية (تأثير هول و الخاصية I(V) في الظلام) عن الحصول على مادة شبه متكافئة بالإضافة إلى وجود مستويات عيوب منفصلة . تمت دراسة تأثيرها على أداء الخلايا الشمسية باستخدام برنامج SCAPS-1D.

الكلمات المفتاحية: الخلية الشمسية، السبيكة، طبقات رقيقة، CIGS ، CSVT ، تأثير Hall ، SCAPS-1D.

Résumé :

La technologie des cellules solaires en couches minces fait actuellement l'objet de recherches intensives. En associant rendement, stabilité et respect de l'environnement, les composés chalcopyrites CIGS sont les plus prometteurs dans ce domaine. Le projet de ce travail de thèse s'inscrit dans cette optique, à savoir l'élaboration et la caractérisation des absorbeurs CIGS en couches minces pour des applications photovoltaïques et la simulation d'une structure en couches minces à base de CIGS. La matière première requise pour le dépôt de ces couches minces est obtenue à partir du matériau massif (lingot) obtenu par croissance, dans un four tubulaire par la méthode du refroidissement lent programmé du bain fondu. Un nouveau procédé faible coût appelé : transport chimique en phase vapeur dans un espace clos (CSVT) a été utilisé pour l'élaboration des couches minces en s'appuyant sur les conditions opératoires optimales déduites de l'étude thermodynamique préalable. Des analyses par des mesures structurale (MEB, XRD, EDS) et électrique (Effet Hall, caractéristique I(V) dans l'obscurité) ont révélé l'obtention d'un matériau quasi-stœchiométrique ainsi que la présence de niveaux de défauts discrets. L'effet de ces derniers sur les performances de la cellule solaire a été étudié en utilisant le logiciel SCAPS-1D.

Mots clés : cellule solaire, CIGS, lingot, couches minces, CSVT, effet Hall, SCAPS-1D.

Abstract:

Thin-film solar cell technology is currently the subject of intensive research. By combining yield, stability and respect of environment, CIGS chalcopyrite compounds are the most promising in this field. The project of this thesis falls within this perspective namely: the development and characterization of CIGS thin film absorbers for photovoltaic applications and the simulation of CIGS thin films structure. The raw material required for these thin layers is obtained from the solid material (ingot) synthesized in a tubular furnace by slow programmed cooling of the molten bath method. A new low cost process called: closed space vapor transport (CSVT) is used for the deposition of thin films using optimal operating conditions deduced from the prior thermodynamic study. Analyzes by structural (SEM, DRX, EDS) and electrical (Hall Effect, I(V) characteristic in the dark) measurements revealed an obtained near-stoichiometric material as well as the discrete defect levels. The impact of these defects on the performances of solar cell was investigated using the SCAPS-1D software.

Keywords: solar cell, CIGS, ingot, thin films, CSVT, Hall Effect, SCAPS-1D.