



**HAL**  
open science

## Developpement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques.

Charles Roger

► **To cite this version:**

Charles Roger. Developpement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques..  
Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI050 . tel-00965592

**HAL Id: tel-00965592**

**<https://theses.hal.science/tel-00965592>**

Submitted on 25 Mar 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Charles Roger**

Thèse dirigée par **Arnaud Brioude** et  
codirigée par **Simon Perraud**

préparée au sein du **CEA, LITEN, Laboratoire des Composants  
pour la Récupération d'Énergie (LCRE)**  
dans l'**École Doctorale d'Ingénierie – Matériaux Mécanique  
Énergétique Environnement Procédés Production (I-MEP<sup>2</sup>)**

# Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques

Thèse soutenue publiquement le **18 octobre 2013**,  
devant le jury composé de :

**Mme Anne KAMINSKI-CACHOPO**

Professeur à Grenoble-INP, présidente du jury

**Mme Negar NAGHAVI**

Directeur de Recherche à l'IRDEP, rapporteur

**Mme Marie-Paule BESLAND**

Directeur de Recherche CNRS Institut des Matériaux Jean Rouxel,  
rapporteur

**M. Jean-Claude PLENET**

Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I, chercheur à l'ILM,  
examineur

**M. Simon PERRAUD**

Ingénieur de Recherche au CEA Liten, encadrant

**M. Arnaud BRIOUDE**

Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I, directeur de thèse





# Remerciements

Je remercie tout d'abord tous les membres du jury de soutenance de cette thèse. Merci à Negar Naghavi et Marie-Paule Besland d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Merci à Anne Kaminski et Jean-Claude Plenet d'avoir accepté de faire partie du jury.

Si ces travaux de thèse ont pu voir le jour, c'est tout d'abord parce qu'Emmanuelle Rouvière a accepté de m'accueillir dans la filière photovoltaïque du LCRE. Merci Manue de m'avoir permis de réaliser ces travaux et de rejoindre le monde du photovoltaïque. Merci pour les moyens techniques et humains que tu as mis à ma disposition, ainsi que pour le financement des conférences.

Durant ces trois années, j'ai aussi bénéficié d'un encadrement idéal. Un grand merci à Joël Dufourcq de m'avoir encadré pendant la première année, qui était loin d'être la plus simple. Merci pour ton temps et ta disponibilité. Je te souhaite tout le meilleur chez HBOB.

Durant mes deux dernières années de thèse, j'ai eu la chance d'être encadré par Simon Perraud. Simon, merci pour ta confiance, ta disponibilité et ton pragmatisme. Sans ton encadrement, cette thèse aurait été très difficilement menée à bien. Merci aussi pour le temps que tu as pu consacrer à relire articles et manuscrit de thèse.

Un grand merci à Arnaud Brioude, mon directeur de thèse. Merci Arnaud d'avoir accepté de diriger ces travaux. Merci pour tes conseils et tes corrections. Merci aussi d'avoir participé aux frais de la conférence à Singapour.

J'ai eu un immense plaisir à travailler 3 ans avec l'équipe de la filière photovoltaïque au LCRE. Nico, bien que tu n'aies aucune obligation d'encadrement concernant ma thèse, tes conseils ont été justes et nombreux. A plusieurs reprises tu m'as aidé à trouver des solutions pour faire avancer mes travaux (sur le dépôt 4 plaques par exemple...). Je tiens à t'en remercier vivement. Merci aussi pour le double brevet. Je vous souhaite le meilleur à toi, Els et Louane. Merci à Fred (Comte de Barnave), pour des moments mémorables au sein de l'open-space. Et merci pour les OFN, parmi mes meilleurs souvenirs ("*Que le peuple s'amuse*"). Seb, j'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi sur le développement de l'évaporation du CIGS dans l'EVA, c'était très formateur. Merci aussi de t'être battu avec certains fournisseurs pour obtenir les réparations sur l'EVA. Ma thèse en dépendait... Et merci pour l'initiation au ski. Bon courage pour tes prochains marathons, et tes coups de fil avec Free. Pascal, merci pour ton aide et tes nombreuses solutions techniques. Entre parenthèses, c'était franchement un plaisir de travailler avec toi. Fabrice, un grand merci pour ta sympathie, ta fiabilité et ton efficacité. Hélène, merci pour la finition des cellules. Je te souhaite beaucoup de réussite dans la négociation de croissants. Chloé, merci pour

tes conseils (notamment sur la présentation des graphes) et pour le trajet Gre-Tours. Dario, merci pour ton aide et les bons moments passés dans l'open-space. J'espère que tout se passe bien dans ton nouveau job. Louis, merci pour ton pragmatisme, et tes éclaircissements en physique du solide. Merci aussi pour ton co-pilotage irréprochable pour monter à Villard-de-Lans. J'espère que tu profites bien de la vie d'homme marié.

La solidarité entre doctorants est indispensable au bon déroulement d'une thèse. Je tiens tout particulièrement à remercier les personnes qui suivent. David, merci pour toutes tes astuces, que ce soit sur Origin, LaTeX, au niveau administratif ou encore pour les voyages. Ta thèse m'a servi de modèle rédactionnel à bien des égards. Merci pour toutes les soirées qu'on a pu faire. Ça a été un vrai plaisir de se revoir à Singapour. Bon courage là-bas ! Et j'espère à bientôt en 2014. Jérémy, merci pour les nombreuses sorties, et notamment les soirées gratte. Bon courage pour la suite, et à un de ces quatre sur Toulouse. Giovanni, merci d'avoir tenté de me motiver à pousser de la fonte ! Je suis déçu qu'Hélène n'aie pas constaté le résultat. Merci pour tous ces bons moments passés au taf et en dehors. Je ne pourrai pas les énumérer. Bon courage pour la dernière ligne droite, tu vas terminer ta thèse avec brio sans aucun doute. Raphaël, merci pour les randos, les montées de Bastille, le génépi et la VEP. Bon courage pour tes manip. Cécile, ce fut un plaisir de t'avoir comme voisine de bureau ! Désolé j'aurais aimé être plus bavard en 2013... mais c'était la 3ème année tu comprends. Bon courage pour la suite de ta thèse.

Pendant ces trois années, j'ai aussi eu le plaisir de rencontrer des personnes qui sont parties du LCRE avant moi. Jérôme, merci pour la formation sur l'Apollon. Bon, il faut admettre que travailler sur l'Apollon était inévitablement formateur. Merci aussi pour les soirées boeuf-guitare avec Elise et Alfredo, je me suis vraiment éclaté. Profite bien de ta nouvelle vie de papa. Pauline, c'était un plaisir de t'avoir dans l'open-space. Merci aussi pour les quelques sorties ski et autres soirées. Bon courage pour la suite à l'IAE. Mathieu, cher collègue séléno-graphiste, merci pour la super ambiance dans l'open-space. Grâce à toi j'ai eu le plaisir de ressortir papier et crayon. J'espère qu'on continuera longtemps cette collaboration ! Passe le bonjour à Laurianne. Je remercie aussi Audrey, Pascale, Michel et Christine, avec qui j'ai aimé travailler.

Un coucou aussi aux différents stagiaires que j'ai pu côtoyer : Karol, Céline, Olivia. Bon courage à vous tous pour la suite. Céline, j'espère que ta thèse se passe pour le mieux.

Je tiens aussi à remercier certaines personnes extérieures à la filière PV. Merci à Adeline, Anis, Maryse pour les formations notamment. Merci Helga pour ton aide sur l'optique, c'était un plaisir de travailler avec toi. Un grand merci à Olivier Sicardy et Claude Chabrol, pour votre aide et votre formation sur DRX. Olivier, merci pour tous les calculs et manip qui t'ont pris pas mal de temps.

Merci aussi à l'équipe d'Anne Kaminski pour son aide concernant les caractérisations électriques avancées. Merci tout particulièrement à Frédérique Ducroquet pour sa disponibilité.

Merci à Lionel Fourdrinier pour la collaboration industrielle dans laquelle j'ai été inclus. Cette dernière s'est avérée très bénéfique pour rejoindre le monde industriel après la thèse.

Jo et Romain, merci d'avoir fait toute cette route pour assister à la soutenance.

Merci à tous pour ce cadeau de thèse, que j'utilise au quotidien.

Un grand merci à ceux qui ont pu venir me donner un coup de main pour vider l'appartement de Grenoble lors de mon départ.

Merci à ma mère pour son soutien inconditionnel. Merci à mon père pour tout ce qu'il m'a transmis, et qui s'avère utile là où je ne m'y attendais pas. Merci à mes grands-parents qui ont été une source de motivation et de vraies valeurs.

Alice, ma moitié, merci d'avoir supporté les angoisses d'un thésard...

À tous ceux que j'ai pu oublier, je vous prie sincèrement de m'en excuser.



# Production scientifique

## Articles

- Charles Roger, Sébastien Noël, Olivier Sicardy, Pascal Faucherand, Louis Grenet, Nicolas Karst, Hélène Fournier, Frédéric Roux, Frédérique Ducroquet, Arnaud Brioude, Simon Perraud, *Characteristics of Molybdenum Bilayer Back Contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells on Ti foils*, **Thin Solid Films**, En cours de relecture.
- Charles Roger, Fabrice Emieux, Olivier Sicardy, Frédéric Roux, Giovanni Altamura, Pascal Faucherand, Hélène Fournier, Arnaud Brioude, Simon Perraud, *Sodium-doped Mo Back Contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on Metallic Substrates : Structure, Morphology and Sodium Diffusion.*, **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, En cours de rédaction (titre provisoire).
- Giovanni Altamura, Louis Grenet, Charles Roger, Frédéric Roux, Valérie Reita, Raphaël Fillon, Hélène Fournier, Simon Perraud, Henry Mariette, *Alternative Back Contacts in Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> Thin Film Solar Cells*, En cours de rédaction.
- Giovanni Altamura, Charles Roger, Louis Grenet, Joël Bleuse, Hélène Fournier, Simon Perraud, Henri Mariette, *Influence of Sodium-containing Substrates on Kesterite CZTSSe Thin Films Based Solar Cells*, **MRS 2013 Spring Meeting Proceedings**, 2013.

## Conférences

- Charles Roger, Sébastien Noël, Olivier Sicardy, Pascal Faucherand, Hélène Fournier, Frédéric Roux, Frédérique Ducroquet, Arnaud Brioude, Simon Perraud, *Properties of Molybdenum Bilayer Back Contacts for CIGS Solar Cells on Metallic Substrates*, **Photovoltaic Technical Conference (PVTC)**, Aix-en-Provence (France), 2013. Poster.
- Charles Roger, Sébastien Noël, Olivier Sicardy, Pascal Faucherand, Hélène Fournier, Frédéric Roux, Frédérique Ducroquet, Arnaud Brioude, Simon Perraud, *Multifunctional Molybdenum Back Contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells on Metallic Substrates*, **International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT)**, Singapour, 2013. Présentation orale.

- Giovanni Altamura, Louis Grenet, Charles Roger, Frédéric Roux, Valérie Reita, Raphaël Fillon, Hélène Fournier, Simon Perraud, Henry Mariette, *Alternative Back Contacts in Kesterite  $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)_4$  Thin Film Solar Cells*, **E-MRS 2013 Spring Meeting**, Strasbourg (France), 2013. Présentation orale.
- Giovanni Altamura, Charles Roger, Louis Grenet, Simon Perraud, Henri Mariette, *Alternative Back Contacts in Kesterite  $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)_4$  Thin Film Solar Cells*, **International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT)**, Singapour, 2013. Présentation orale.
- Giovanni Altamura, Henry Mariette, Charles Roger, Hélène Fournier, Simon Perraud, *Effects of Different Back Contacts in Kesterite  $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)_4$  Thin Film Solar Cells*, **Photovoltaic Technical Conference (PVTC)**, Aix-en-Provence (France), 2013. Poster.
- Giovanni Altamura, Louis Grenet, Charles Roger, Joël Bleuse, Simon Perraud, Henri Mariette, *Key Parameters to Improve CZTSSe Thin Film Solar Cells*, **MRS 2013 Spring Meeting**, San Francisco (USA), 2013. Poster.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction : le photovoltaïque couches minces</b>	<b>1</b>
1.1	Energie photovoltaïque . . . . .	1
1.1.1	Le potentiel : énergie solaire disponible . . . . .	1
1.1.2	Applications . . . . .	2
1.1.3	Principe . . . . .	3
1.2	Couches minces . . . . .	6
1.2.1	Contexte . . . . .	6
1.2.2	Caractéristiques et applications . . . . .	7
1.3	Positionnement de la thèse . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Cellules CIGS sur substrats métalliques</b>	<b>11</b>
2.1	Structure d'une cellule CIGS . . . . .	12
2.2	Propriétés du CIGS . . . . .	13
2.2.1	Structure . . . . .	13
2.2.2	Propriétés électroniques . . . . .	17
2.2.3	Propriétés optiques et génération de courant . . . . .	25
2.2.4	Sodium . . . . .	27
2.3	Substrats métalliques . . . . .	29
2.3.1	Dilatation thermique et contraintes résiduelles . . . . .	29
2.3.2	Rugosité . . . . .	30
2.3.3	Diffusion d'impuretés . . . . .	31
2.3.4	Apport de sodium . . . . .	33
2.4	Conclusion . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>39</b>
3.1	Procédés d'élaboration . . . . .	39
3.1.1	Contact arrière . . . . .	39
3.1.2	CIGS . . . . .	43
3.1.3	Couche tampon en CdS . . . . .	50
3.1.4	Contacts avant . . . . .	51
3.2	Caractérisation . . . . .	51
3.2.1	Matériaux . . . . .	51
3.2.2	Dispositifs photovoltaïques . . . . .	58

<b>4</b>	<b>Contacts arrières en bicouches Mo/Mo</b>	<b>65</b>
4.1	Introduction . . . . .	65
4.2	Procédure expérimentale . . . . .	66
4.2.1	Contacts arrières en Mo . . . . .	66
4.2.2	CIGS et cellules solaires . . . . .	67
4.3	Résultats . . . . .	68
4.3.1	Monocouches [Mo-A] . . . . .	68
4.3.2	Bicouches [Mo-B/Mo-A] . . . . .	71
4.3.3	Couches de CIGS . . . . .	77
4.3.4	Cellules solaires . . . . .	85
4.4	Conclusion . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Apport de sodium</b>	<b>101</b>
5.1	Introduction . . . . .	101
5.2	Procédure expérimentale . . . . .	102
5.2.1	Contacts arrières . . . . .	102
5.2.2	CIGS et cellules solaires . . . . .	104
5.3	Résultats . . . . .	104
5.3.1	Comparaison entre Mo-A et Mo-N . . . . .	104
5.3.2	Couches de CIGS . . . . .	116
5.3.3	Cellules solaires . . . . .	124
5.4	Conclusion . . . . .	133
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>137</b>
6.1	Travaux réalisés . . . . .	137
6.2	Perspectives . . . . .	139

# Chapitre 1

## Introduction : le photovoltaïque couches minces

### Sommaire

---

<b>1.1 Energie photovoltaïque</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1.1 Le potentiel : énergie solaire disponible . . . . .	1
1.1.2 Applications . . . . .	2
1.1.3 Principe . . . . .	3
<b>1.2 Couches minces</b> . . . . .	<b>6</b>
1.2.1 Contexte . . . . .	6
1.2.2 Caractéristiques et applications . . . . .	7
<b>1.3 Positionnement de la thèse</b> . . . . .	<b>8</b>

---

Les atouts principaux de l'énergie solaire sont une réserve quasi-inépuisable à notre échelle, ainsi que son accessibilité géographique, en dépit de son intermittence. Le solaire photovoltaïque (PV), dont la recherche a débuté dans les années 1950, est l'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie. Celle-ci a connu de nombreux développements et plusieurs technologies ont émergé à ce jour. Parmi les différentes technologies photovoltaïques, les cellules en couches minces présentent des avantages significatifs.

## 1.1 Energie photovoltaïque

### 1.1.1 Le potentiel : énergie solaire disponible

La température en surface du Soleil est de 5800K. Le spectre du rayonnement électromagnétique émis par ce dernier est donc à peu près équivalent à celui d'un corps noir à cette même température. L'irradiance de ce rayonnement arrivant sur l'atmosphère terrestre (*Total Solar Irradiance*, TSI) est de  $1366 \text{ W/m}^2$ . En traversant l'atmosphère, une partie du spectre est absorbée par les différents gaz ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  notamment) ou particules présents. Ainsi, l'énergie solaire disponible en surface de la Terre est réduite,

et ce en fonction de la distance traversée dans l'atmosphère par le rayonnement. Cette distance, appelée masse d'air, est fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  du rayonnement par rapport au zénith. La masse d'air vaut :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.1)$$

Afin de standardiser les méthodes de mesure, un spectre a été défini comme référence internationale. Il s'agit du spectre AM1.5G (*Global*), correspondant à une masse d'air de 1.5 et un angle  $\theta$  de  $48.2^\circ$ . *Global* signifie que le spectre tient compte du rayonnement direct ainsi que du rayonnement diffus. Les spectres extra-terrestre (AM0) et de référence avec masse d'air (AM1.5G) sont comparés dans la figure 1.1.

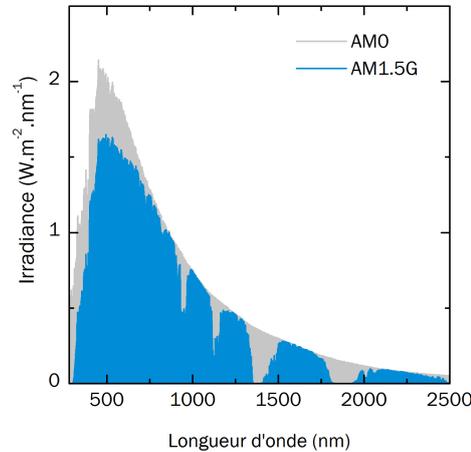


FIGURE 1.1 – Spectres AM0 (extra-terrestre) et AM1.5G (référence terrestre) du rayonnement solaire.

Ainsi, l'irradiance totale exploitable en surface de la Terre est réduite à environ  $1000 \text{ W/m}^2$ , sous forme de rayonnements dont la longueur d'onde s'étend de  $280 \text{ nm}$  à environ  $2500 \text{ nm}$ .

### 1.1.2 Applications

En plus de son caractère renouvelable et écologique, l'énergie solaire photovoltaïque (PV) a pour intérêt d'être extrêmement modulable. En effet, il est possible de concevoir des centrales électriques PV de plusieurs centaines de MWe (méga-watts crête), tout comme des alimentations pour dispositifs autonomes en énergie, dont la surface peut descendre jusqu'à quelques  $\text{cm}^2$ . Quelques exemples sont présentés dans la figure 1.2. Dans le cas des dispositifs nomades, le photovoltaïque est très prometteur car l'énergie solaire est disponible en tout point du globe. De plus, comparé à d'autres formes de production d'énergie (éolien, nucléaire, solaire thermique, biomasse...), le photovoltaïque

nécessite relativement peu de matière et de volume. Aucun élément mécanique mobile n'est indispensable, ce qui exclut les problèmes d'usure. Ainsi, les applications du PV en tant que source d'énergie autonome sont aujourd'hui fortement diversifiées. Cela inclut des objets de petite dimension ayant une faible consommation, tels que les chargeurs d'appareils électroniques nomades, les alarmes et autres capteurs, ou encore l'éclairage [1]. Mais le PV est aussi de plus en plus utilisé comme source d'énergie pour des objets plus grands, tels que les véhicules. Initialement utilisé comme énergie complémentaire pour les équipements électriques d'automobiles, de bateaux ou d'avions, son utilisation comme source principale a aussi été démontrée sur ces mêmes types d'appareils équipés de moteurs électriques. L'exemple le plus remarquable est le projet suisse Solar Impulse, au sein duquel un prototype d'avion solaire a pu voler durant un cycle complet jour/nuit sans autre source d'énergie.

Le PV a aussi pour avantage de pouvoir être intégré directement aux bâtiments (*Building Integrated PhotoVoltaics*, BIPV) afin de générer l'électricité directement sur place. Ainsi, il ne nécessite pas de surface supplémentaire. Enfin, l'utilisation du PV ne se limite pas au domaine terrestre. Son application initiale concernait l'alimentation de satellites et autres équipements du domaine spatial. Le photovoltaïque est particulièrement adapté à ce champ d'applications, grâce à l'encombrement et au poids limité et à la disponibilité de l'énergie solaire en dehors de l'atmosphère terrestre.

### 1.1.3 Principe

La production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. En effet, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie  $E_{\text{photon}} = h\nu$  est supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g = E_c - E_v$ . L'énergie du photon est absorbée par un électron de la bande de valence, qui est transféré dans la bande de conduction. Son absence dans la bande valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. L'absorption du photon génère ainsi une paire électron-trou. La figure 1.3 montre les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure à celle de la bande interdite du matériau, l'excès d'énergie est libéré par l'électron sous forme de phonons et donc de chaleur (thermalisation). Cependant, un matériau semi-conducteur seul ne permet pas de générer de courant électrique. En effet, les paires électron-trou ne sont pas collectées et elles se recombinent donc toutes au bout d'un temps caractéristique  $\tau$  (temps de vie des porteurs).

Afin de générer un courant, une jonction p-n est utilisée à la place d'un simple semi-conducteur. Le champ électrique formé par cette jonction et présent dans la zone de déplétion (ou zone de charge d'espace, ZCE) sépare les électrons et les trous. Celui-ci conduit chaque type de porteur vers la zone où il est le porteur majoritaire (les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p). La figure 1.4 présente un schéma d'une jonction p-n, ainsi que la courbe de la probabilité de collecte des porteurs en fonction de la position.

On peut noter que la probabilité de collecte est maximale dans la zone de déplétion car le champ électrique sépare efficacement les paires électron-trou. Dans les zones quasi-



FIGURE 1.2 – Exemples d'applications du PV, des grandes aux petites dimensions. a) Ferme solaire du plateau des Mées en France. Capacité de production : 31MWc. b) Exemple d'intégration au bâtiment (BIPV) avec des panneaux Suntech. c) Avion 100% solaire du projet Solar Impulse. d) Chargeur solaire flexible d'appareils électroniques nomades.

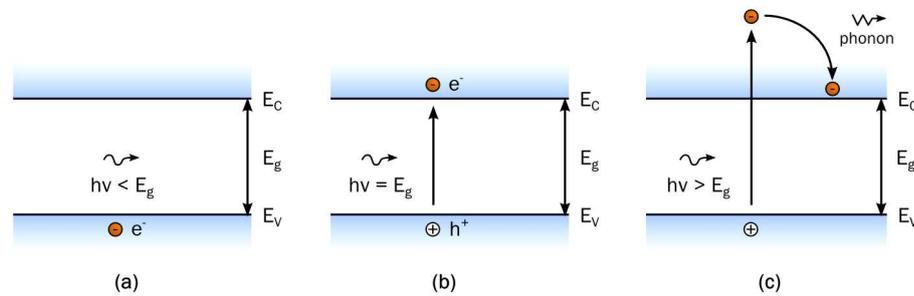


FIGURE 1.3 – a) Transmission d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} < E_g$  dans un matériau semi-conducteur. b) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} = E_g$  et formation d'une paire électron-trou. c) Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} > E_g$ , formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon).

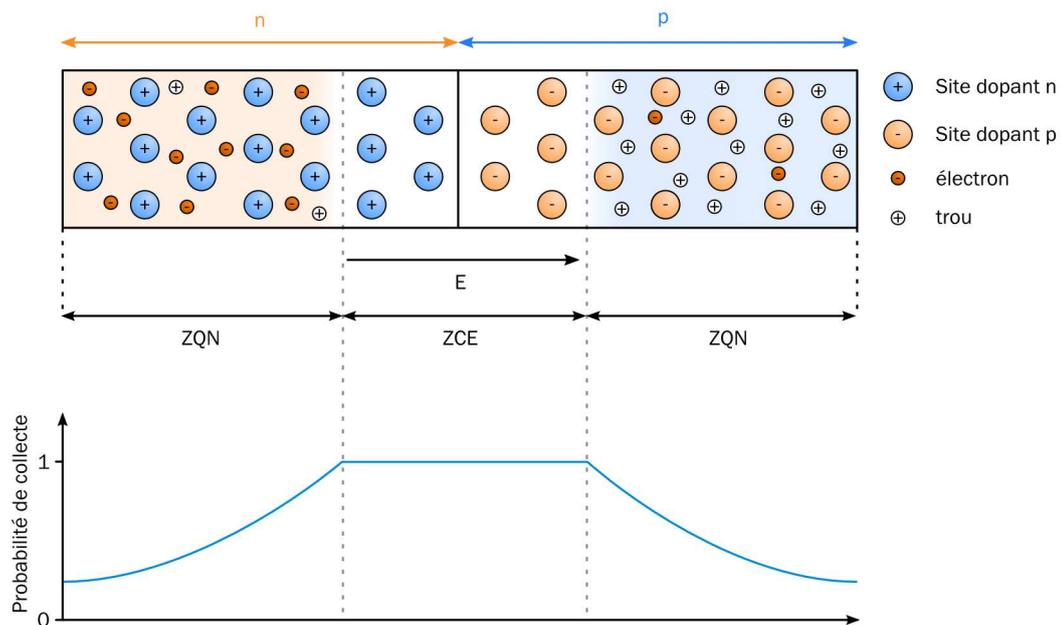


FIGURE 1.4 – Schéma d'une jonction p-n représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi-neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique  $E$ . La courbe inférieure montre la probabilité de collecte des porteurs photogénérés en fonction de la position.

neutres, c'est la diffusion qui permet aux porteurs de se déplacer. Ainsi, dans ces zones seuls les porteurs générés à une distance par rapport à la zone de charge d'espace qui est inférieure à leur longueur de diffusion pourront être collectés.

Généralement, dans une cellule solaire seul l'un des deux composants de la jonction (p ou n) est utilisé comme matériau absorbeur de lumière. Les cellules photovoltaïques sont donc conçues avec une couche absorbeur beaucoup plus épaisse que l'autre couche formant la jonction. La structure de base d'une cellule solaire photovoltaïque est représentée dans la figure 1.5.

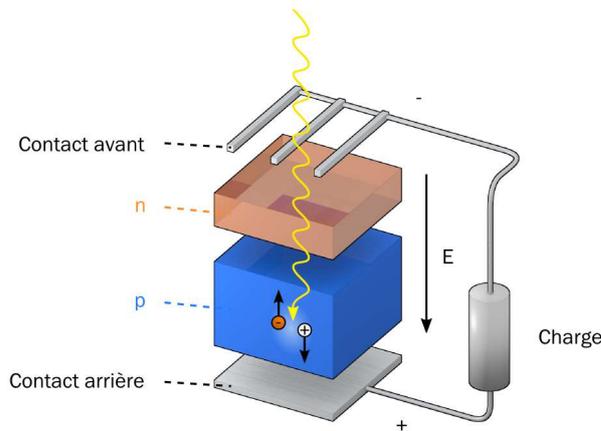


FIGURE 1.5 – Structure de base d'une cellule solaire PV avec un absorbeur de type p, reliée à une charge.

Afin de récolter les charges efficacement en minimisant le masquage, le contact avant est réalisé avec une grille métallique. Le contact arrière, quant à lui, occupe la totalité de la face arrière de la cellule. Selon les technologies employées, d'autres couches sont ajoutées à cette structure de base.

## 1.2 Couches minces

### 1.2.1 Contexte

La première génération de cellules solaires utilise le silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin) comme matériau absorbeur. La jonction est une homojonction n-Si/p-Si. Ce matériau a pour avantage d'être très abondant dans la croûte terrestre. De plus, c'est un matériau dont la physique et la technologie sont extrêmement bien développés grâce à son utilisation en micro-électronique. Actuellement, le marché mondial du photovoltaïque est dominé par les cellules de ce type (plus de 80% de parts [2]). L'inconvénient de cette technologie est qu'elle nécessite l'utilisation d'un Si très pur et dont l'épaisseur est d'environ 200  $\mu\text{m}$ , ce qui entraîne des coûts de matière première élevés.

Afin de réduire les coûts matière et d'ouvrir de nouvelles applications, une seconde génération de cellules, basée sur des matériaux en couches minces, a vu le jour. Le principe des cellules en couches minces est d'utiliser un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique élevé par rapport au Si cristallin. Dans ce but, des matériaux à gap direct sont généralement utilisés (le Si ayant un gap indirect). Il en résulte la possibilité d'utiliser des matériaux absorbeurs beaucoup plus fins, de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (100x moins que le Si cristallin), réduisant ainsi la quantité de matière première nécessaire. Les principaux matériaux utilisés comme absorbeurs en couches minces sont le Si amorphe (a-Si), le Si micro-cristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ), le CdTe, le  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  (CIGS) et le  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  (CZTS). D'excellentes performances ont aussi été démontrées avec des couches minces de GaAs. Le tableau 1.1 résume les rendements record obtenus (pour des cellules de  $1\text{cm}^2$  et plus) à base de Si cristallin et de couches minces.

Type	Absorbeur	$\eta$ (cellule) %	S (cellule) $\text{cm}^2$	$\eta$ (module) %	S (module) $\text{m}^2$
Mono-c.	Si	25.0	4	22.9	0.08
Multi-c.	Si	20.4	1	18.2	14.71
TF	CIGS	19.6	1	15.7	0.97
TF	CdTe	18.3	1	12.8	0.67
TF	a-Si/ $\mu\text{c-Si}$	10.1	1	10.4	0.09
TF	GaAs	28.8	1	23.5	0.09

TABLE 1.1 – Rendements ( $\eta$ ) record de cellules et de modules photovoltaïques, ainsi que les surfaces (S) correspondantes. *Mono-c.* : Si monocristallin, *Multi-c.* : Si polycristallin, *TF* : Couches minces. Extrait de [3].

Avec une part de marché (toutes technologies confondues) d'environ 15% en 2012, les couches minces ont confirmé leur intérêt en tant que solution photovoltaïque [2]. Cependant, leur complexité de mise en œuvre et le manque de connaissances concernant les matériaux utilisés (en comparaison avec le Si) suggèrent que ces technologies ne sont pas encore arrivées à maturité.

### 1.2.2 Caractéristiques et applications

L'extrême finesse (quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) des dispositifs en couches minces implique l'utilisation d'un élément leur conférant une tenue mécanique : le substrat. Les cellules à base de couches minces ont une structure semblable à celle présentée dans la figure 1.6. On peut noter la présence d'un oxyde transparent conducteur (TCO) pour récolter plus efficacement les charges du contact avant tout en laissant passer la lumière.

La nature du substrat peut fortement influencer sur les performances de la cellule, comme nous allons le voir au chapitre 2. L'un des avantages majeurs des cellules en couches minces est qu'elles permettent l'utilisation de substrats légers, flexibles ou encore conformables. Cela ouvre de nouvelles applications, notamment en termes de mobilité. Par exemple, il est possible d'emporter une plus grande surface active avec un module photovoltaïque qui peut être roulé. De plus, les substrats flexibles permettent d'utiliser des

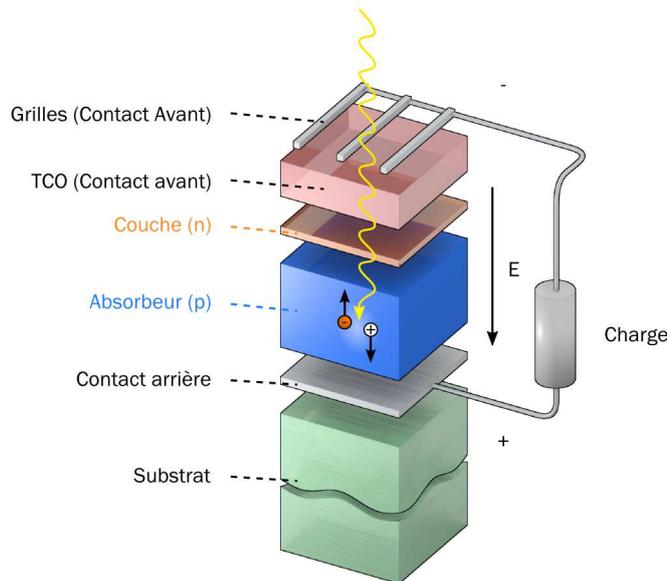


FIGURE 1.6 – Structure classique d'une cellule solaire en couches minces avec un absorbeur de type p, reliée à une charge.

procédés de fabrication de type roll-to-roll, qui ont pour intérêt de réduire les coûts de fabrication. Ces applications sont illustrées dans la figure 1.7.

Les couches minces permettent aussi de réaliser des interconnexions monolithiques, ce qui n'est pas possible avec du Si cristallin. Celles-ci peuvent être réalisées en ajoutant plusieurs étapes de gravure au procédé de fabrication standard. Les interconnexions monolithiques permettent d'obtenir des modules sur un seul substrat, et de fabriquer toutes les cellules du module simultanément. Il est ainsi possible de fabriquer des modules de petite dimension dont le rapport tension/courant est ajusté à l'utilisation visée. Un exemple de structure en interconnexions monolithiques est schématisée dans la figure 1.8.

### 1.3 Positionnement de la thèse

Les travaux de thèse présentés ici concernent l'élaboration de cellules en couches minces à base de CIGS, sur des substrats métalliques (Ti et acier inoxydable). Le substrat standard utilisé pour fabriquer des cellules CIGS est le verre sodocalcique. Ce dernier a pour avantage d'être chimiquement inerte et de jouer le rôle de source de sodium (élément bénéfique pour les performances du matériau absorbeur, comme nous allons le voir au chapitre suivant). De plus, il est mécaniquement compatible avec les procédés d'élaboration du CIGS (tenue thermique et coefficient de dilatation thermique adaptés). Cependant, c'est un substrat lourd, rigide et cassant, qui présente des limitations en termes d'applications.

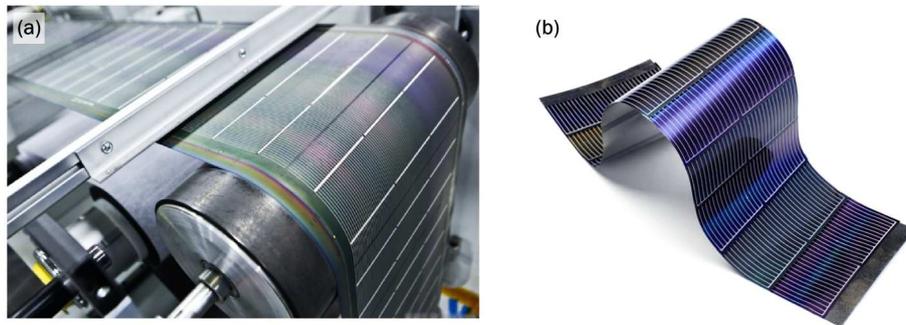


FIGURE 1.7 – a) Fabrication de cellules en couches minces par procédé roll-to-roll. b) Cellule flexible à base de CIGS (Global Solar).

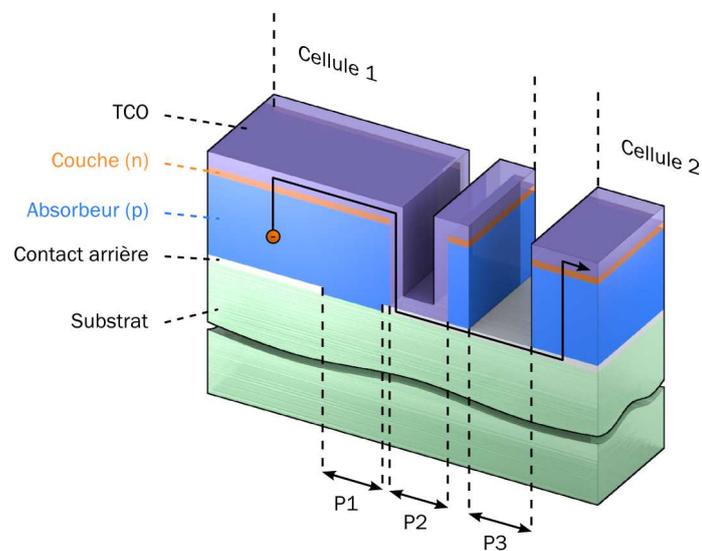


FIGURE 1.8 – Schéma d'une interconnexion monolithique entre cellules en couches minces. Le parcours des électrons est indiqué. Les différentes gravures sont indiquées. P1 : Gravure de séparation des contacts arrière. P2 : Séparation des couches formant la jonction, incluant l'absorbeur. P3 : Séparation finale des cellules.

L'utilisation de substrats métalliques à la place du verre sodocalcique permet d'exploiter davantage les atouts des couches minces. Les métaux ont généralement une meilleure tenue mécanique que le verre qui est un matériau fragile. Cela permet par exemple de réduire fortement leur épaisseur et d'obtenir des dispositifs photovoltaïques plus légers. De plus, si leur épaisseur est suffisamment réduite ils deviennent conformables voire flexibles, ce qui présente différents intérêts (voir ci-dessus).

Cependant, les substrats métalliques ont leurs propres inconvénients. Ils peuvent contenir des impuretés (Fe) qui dégradent les propriétés électroniques du matériau absorbeur. De plus, leur coefficient de dilatation thermique n'est pas toujours adapté aux procédés d'élaboration à haute température du CIGS. Enfin, ils ne contiennent pas de sodium, élément bénéfique connu pour améliorer les propriétés du CIGS.

Les études menées au cours de cette thèse ont été focalisées sur les différents problèmes liés aux substrats métalliques pour le CIGS, et plus particulièrement sur l'élaboration d'un contact arrière optimisé. En effet, cette couche joue un rôle critique dans l'adaptation à un autre type de substrat puisqu'elle est localisée entre le substrat et la couche absorbeur.

## Chapitre 2

# Cellules CIGS sur substrats métalliques

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Structure d'une cellule CIGS</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Propriétés du CIGS</b> . . . . .	<b>13</b>
2.2.1	Structure . . . . .	13
2.2.2	Propriétés électroniques . . . . .	17
2.2.3	Propriétés optiques et génération de courant . . . . .	25
2.2.4	Sodium . . . . .	27
<b>2.3</b>	<b>Substrats métalliques</b> . . . . .	<b>29</b>
2.3.1	Dilatation thermique et contraintes résiduelles . . . . .	29
2.3.2	Rugosité . . . . .	30
2.3.3	Diffusion d'impuretés . . . . .	31
2.3.4	Apport de sodium . . . . .	33
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>36</b>

---

Le développement de cellules solaires à base de CIGS a débuté dans les années 1970 [4]. Depuis, les rendements de conversion des dispositifs dépassent 20% en laboratoire et atteignent 13% à l'échelle industrielle. Bien qu'une cellule CIGS soit constituée d'au moins 6 matériaux différents, c'est principalement la compréhension et l'amélioration des propriétés du matériau absorbeur qui sont au cœur des progrès réalisés. L'utilisation de substrats métalliques à la place du verre constitue une véritable problématique additionnelle.

Ce chapitre décrit l'état actuel des connaissances dans le domaine des cellules à base de CIGS, ainsi que celui qui est propre aux dispositifs sur substrats métalliques.

## 2.1 Structure d'une cellule CIGS

Dans sa configuration la plus répandue, une cellule CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre sodocalcique (*Soda-Lime Glass*, SLG). La figure 2.1 présente la structure standard d'une cellule à base de CIGS.

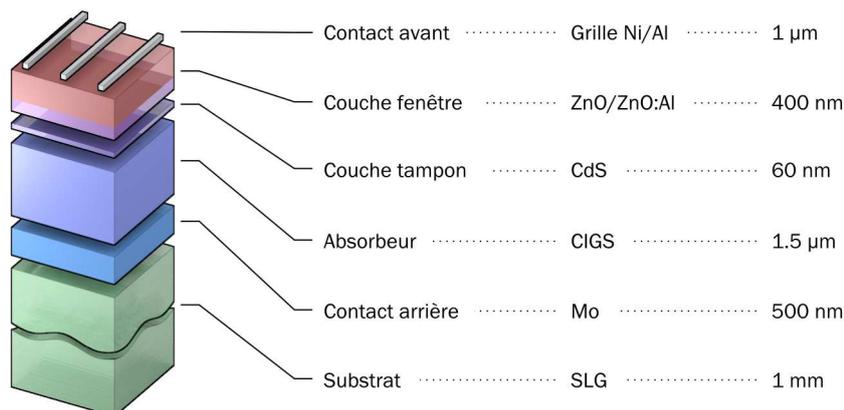


FIGURE 2.1 – Structure standard d'une cellule à base de CIGS.

La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière. Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Cette couche est composée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. La méthode de dépôt la plus utilisée pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique.

La couche située directement au dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur, le CIGS. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n. C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur est d'environ 1 µm à 2 µm. Les méthodes de dépôt du CIGS sont variées, les plus communes étant la co-évaporation et le recuit de précurseurs métalliques en présence de vapeurs de sélénium.

L'hétérojonction p-n avec le CIGS est formée en ajoutant une couche appelée « couche tampon ». Cette dénomination provient du fait qu'elle joue aussi un rôle de protection physique du CIGS lors du dépôt par pulvérisation cathodique des couches suivantes [5]. Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Aussi, c'est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O, In<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>, etc.). L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (*Chemical Bath Deposition*, CBD).

La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre (*Window Layer*). Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent

conducteur (*Transparent Conducting Oxide*, TCO). La couche de ZnO est résistive et sert à limiter la formation de court-circuits dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CIGS par la couche tampon[6]. Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO :Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (*Indium Tin Oxide*, ITO) déposés par pulvérisation cathodique. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer en partie le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, ce dernier devant être absorbé dans la couche de CIGS. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm.

Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium. Le Ni sert de couche d'accroche et permet d'éviter l'oxydation de l'Al liée à la présence sous-jacente du TCO. Les grilles sont déposées en général par évaporation en utilisant un masque de dépôt.

## 2.2 Propriétés du CIGS

Le rendement d'une cellule solaire à base de CIGS est fortement dépendant des propriétés du matériau absorbeur. Comme dans le cas d'autres semiconducteurs, la structure cristalline du CIGS ainsi que sa composition peuvent fortement influencer sur ses propriétés optiques et électroniques. La bonne compréhension de la structure de ce matériau est donc nécessaire dans le but d'optimiser un dispositif à base de CIGS.

### 2.2.1 Structure

#### Structure cristalline

Le matériau à la base du CIGS est le CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ). C'est un semi-conducteur I-III-VI<sub>2</sub> qui possède une structure cristalline *chalcopyrite*. Cette structure tétragonale peut être décrite comme un empilement de deux structures *zincblende* dans lequel les sites tétrahédriques sont occupés par des atomes du groupe III (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et II (In) (cations). Le ratio des paramètres de maille  $c/a$  est légèrement différent de 2 (distorsion tétrahédrique), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se [4].

Dans le cas du CIGS, les sites des atomes du groupe III sont donc occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition de l'alliage. En d'autres termes, le CIGS est une solution solide de  $\text{CuInSe}_2$  et de  $\text{CuGaSe}_2$ . La figure 2.2 présente les différences de structure cristalline entre 3 matériaux semiconducteurs utilisés dans le photovoltaïque : le Si, le CdTe et le CIGS.

La structure chalcopyrite correspond à la phase  $\alpha$  du système Cu-In-Se. La figure 2.3 montre le diagramme de phases ternaire [4] de ce système à température ambiante ainsi que le diagramme pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$  [7]. La majorité des phases obtenues lors de l'élaboration du CIS (incluant la structure chalcopyrite  $\alpha$ -CIS) sont situées autour de la ligne de jonction entre ces deux derniers composés [8]. Sachant que le sélénium est

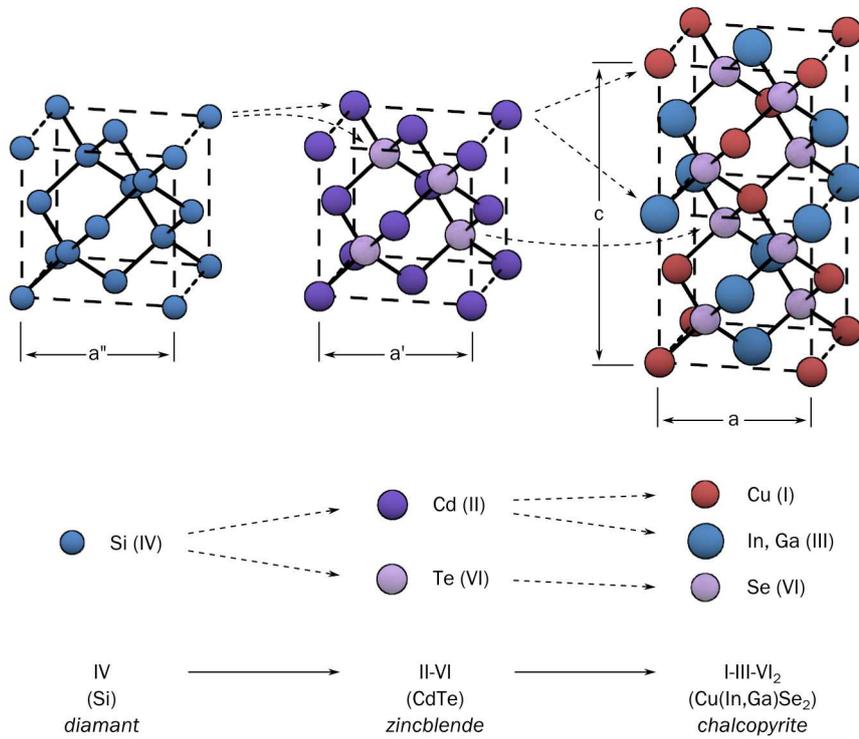


FIGURE 2.2 – Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS. Structure chalcopyrite d'après [4].

généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cu (ratio  $[Cu]/[In]$ ) qui détermine la position (et donc le type de phases formées) sur cet axe. A température ambiante, la phase  $\alpha$ -CIS correspond à une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600°C. Au delà de 700°C, une phase désordonnée de type sphalérite ( $\delta$ -CIS) apparaît. Cette dernière diffère de la phase chalcopryrite du fait que les sites des cations sont aléatoirement occupés par Cu ou In. Cela signifie que dans les proportions exactes correspondant à la stœchiométrie du  $CuInSe_2$  (25% de Cu), un mélange de  $\alpha$ -CIS et de  $Cu_2Se$  est obtenu [9]. Il en est de même pour les taux de cuivre supérieurs. 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 [10].

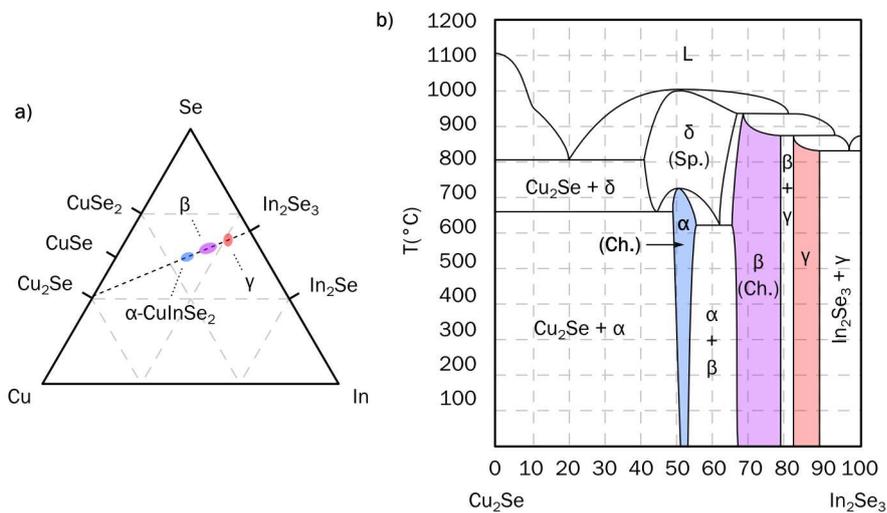


FIGURE 2.3 – a) Diagramme ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante, d'après [4]. b) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires  $Cu_2Se$  et  $In_2Se_3$ , d'après [7]. « Ch. » signifie *chalcopryrite*, « Sp. » signifie *sphalérite*.

La phase  $\gamma$  possède une structure en feuillets [11]. Le domaine de phases  $\beta$  est dû à la présence de défauts ordonnés dans la structure chalcopryrite  $\alpha$ -CIS. C'est pourquoi ces phases sont communément appelées « phases ODC » (*Ordered Defect Compound*). Il a été démontré théoriquement que ces défauts ordonnés sont majoritairement des ensembles neutres du type  $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})$ , car leur formation est énergétiquement favorable. Les phases ODC peuvent être considérées comme des répétitions périodiques d'un défaut  $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})$  toutes les  $n$  mailles élémentaires de  $\alpha$ -CIS. La table 2.1 présente les phases ODC observées et prédites en fonction de  $n$ .

La plupart des phases ODC possèdent une structure cristalline chalcopryrite similaire au CIS. Les calculs montrent que la compensation des  $In_{Cu}^{2+}$  par les  $V_{Cu}^-$  rend le matériau électroniquement peu susceptible à la présence des  $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})$ . Nous verrons par la

$n$	Composé
4	$\text{CuIn}_5\text{Se}_8$
5	$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$
6	$\text{CuIn}_7\text{Se}_{12}$
7	$\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$
8	$\text{Cu}_4\text{In}_9\text{Se}_{16}$
9	$\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$
10	$\text{Cu}_7\text{In}_{11}\text{Se}_{20}$
11	$\text{Cu}_4\text{In}_6\text{Se}_{11}$

TABLE 2.1 – Composés ODC en fonction du nombre  $n$  de mailles élémentaires de  $\alpha$ -CIS pour un défaut  $(2V_{\text{Cu}}^{-} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$  [12].

suite que ces défauts, et plus particulièrement les  $V_{\text{Cu}}$ , participent au dopage p du CIGS [12]. Pour ces raisons, le CIGS est considéré comme étant un matériau ayant une grande capacité à rester stable sur de larges gammes de composition, essentiellement dans le domaine pauvre en Cu (taux de cuivre inférieur à 25%).

### Orientation cristalline

Le CIGS employé dans les dispositifs photovoltaïques est une couche mince polycristalline. Dans la majorité des cas, les plans cristallins parallèles à la surface sont des plans (112) et (220/204) (et dans une moindre mesure, les plans (116/312) ). On utilise la notation (220/204) car les plans (220) et (204) ne sont pas discernables en diffraction de rayons X pour les compositions de CIGS utilisées dans l'état de l'art (soit  $x = ([\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])) = 0.3$ ). En effet, dans le CIS pur la distance interplanaire des plans (220) est inférieure à celle des plans (204). Dans le cas du CGS pur, c'est l'inverse. La variation de composition du CIGS entraîne une variation des distances interplanaires entre ces deux extrêmes. Ainsi, pour des compositions proches de  $x = 0.3$ ,  $d_{220} \simeq d_{204}$ . La notation des plans (116/312) s'explique de la même manière.

L'orientation cristalline du CIGS dépend fortement des conditions dans lesquelles il est élaboré [13], mais aussi des propriétés du substrat [14]. La plupart des études montrent que l'orientation (220/204) permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques. Il n'existe actuellement pas d'explication claire de cet effet. Il a été montré qu'une orientation préférentielle en (220/204) permet aux atomes de Cd de mieux diffuser dans le CIGS lors du dépôt de la couche de CdS. Cela peut avoir pour effet de générer une couche d'inversion dans le CIGS (jonction enterrée), améliorant la qualité de la diode [15]. Cependant, cette hypothèse est aussi contestée [4]. D'autres études avancent plus généralement que l'orientation (220/204) permet de former une interface CdS/CIGS avec moins de défauts [16] [17].

## 2.2.2 Propriétés électroniques

### Structure de bandes

Le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$  sont des matériaux semi-conducteurs possédant respectivement des gaps directs de 1.035eV et 1.68eV. Cette différence est majoritairement liée à une différence de minimum de la bande conduction ( $E_C$ ) [18]. Comme nous l'avons vu précédemment, le CIGS est une solution solide de ces deux matériaux. Le ratio  $x = [\text{Ga}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$  détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de  $x$  entre les valeurs du pur CIS et du pur CGS, suivant la loi empirique suivante [19] :

$$E_g = 1.035 + 0.65x - 0.264x(1 - x) \quad (2.1)$$

Le CIGS est donc un matériau dont  $E_g$  peut être ajusté entre 1.035eV et 1.68eV en fonction du taux de gallium. La valeur optimale d' $E_g$  dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de  $E_g$  réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'onde). Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire ( $J_{sc}$ ). Cependant, c'est la valeur de  $E_g$  qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension. La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2eV [20], ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30%.

La présence d'un gradient de concentration en Ga dans la couche d'absorbeur permet donc d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau. Ce gradient de gap (*Band gap grading*) fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du CIGS. En effet, il peut être contrôlé dans les procédés usuels de dépôt de CIGS tels que la coévaporation en 3 étapes [21]. La figure 2.4 présente les 3 types de gradients de gap principalement rencontrés dans les cellules CIGS. Dans le cas où aucun gradient n'est présent (a), le transport des électrons n'est pas particulièrement influencé par la structure de bandes. Dans le cas dit d'un gradient *simple* (b), le gap au contact arrière ( $E_{g2}$ ) est plus grand que le gap au contact avant ( $E_{g1}$ ). La différence de potentiel induite facilite ainsi le transport des électrons vers la zone de charge d'espace [18]. De plus, du fait de la présence d'un plus grand gap au contact arrière, les recombinaisons dans cette même zone sont réduites [22]. Le troisième profil de gap est appelé *double gradient* (c). Il est en effet composé d'une première zone allant du contact arrière ( $E_{g2}$ ) jusqu'à une position communément appelée *notch*, d'un gap plus faible ( $E_{g3}$ ). Ce premier gradient présente les mêmes avantages que le profil simple (différence de potentiel et plus large gap au contact arrière). Dans la seconde partie, le gradient est inversé et remonte jusqu'à un gap  $E_{g1}$ . Ce dernier permet d'augmenter le gap effectif à l'hétérojonction et de limiter les recombinaisons à l'interface avec la couche de type n [23]. Ainsi, dans la configuration en double gradient, la valeur du gap minimum ( $E_{g3}$ ) sera déterminante pour l'absorption des photons et donc le courant en court-circuit ( $J_{sc}$ ). De même, les valeurs des gaps maximums ( $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ ) influenceront sur la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) [22].

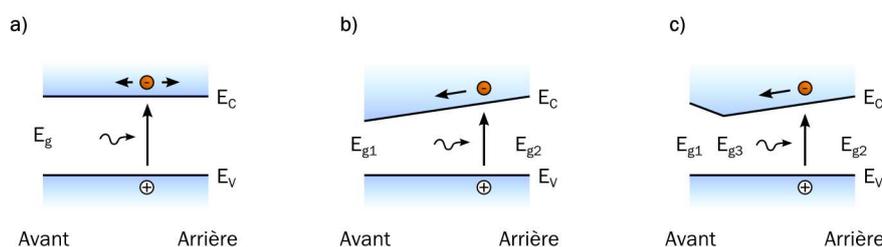


FIGURE 2.4 – Principaux types de gradients de bande interdite rencontrés dans les couches de CIGS : a) Bandes plates, b) Simple gradient, c) Double gradient avec présence d'un *notch*. D'après [23].

Cependant, il a aussi été démontré qu'en présence de trop forts gradients de Ga, le notch (position au gap minimum) peut aussi agir comme barrière aux électrons et comme source de recombinaisons [24]. L'optimisation des gradients de concentration en Ga fait donc partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec des cellules à base de CIGS.

### Jointes de grain

Le CIGS utilisé dans les cellules solaires est polycristallin et possède donc des joints de grains. A ces interfaces, le CIGS présente divers défauts structuraux chargés positivement, principalement des lacunes de sélénium  $V_{Se}$  [25]. Ces défauts chargés entraînent localement une courbure des bandes (zone de déplétion) et peuvent devenir une source de recombinaisons. La figure 2.5a illustre la structure électronique aux joints de grain dans un tel cas.

L'un des intérêts du CIGS est que sa structure électronique aux joints de grains n'est pas particulièrement néfaste pour les performances de la cellule [4]. La première explication vient du fait que les défauts chargés sont passivés par l'apport d'oxygène (exposition à l'air ou recuit) ou de sodium (naturellement présent dans le substrat en verre sodocalcique) dans la couche de CIGS [25]. Cela a pour effet d'inhiber les effets de charge aux joints de grains. Cet effet de passivation est présenté dans la figure 2.5b. Selon un second modèle, le caractère bénin des joints de grain peut être expliqué par la faible teneur en Cu de la surface des grains du CIGS. Cette dernière a été observée de manière précise (tomographie atomique) dans des études récentes [26]. Cela entraîne un abaissement du maximum de la bande de valence par absence d'états électroniques liés aux orbitales  $d$  du Cu [27]. Il en résulte une barrière aux trous qui permet de limiter les recombinaisons [28]. La figure 2.5c montre la configuration décrite selon ce modèle. Ainsi, il a été démontré que des cellules dont le matériau absorbeur présente de petits grains (donc davantage de joints de grains) pouvaient atteindre des rendements équivalents à des cellules basées sur du CIGS à gros grains [29].

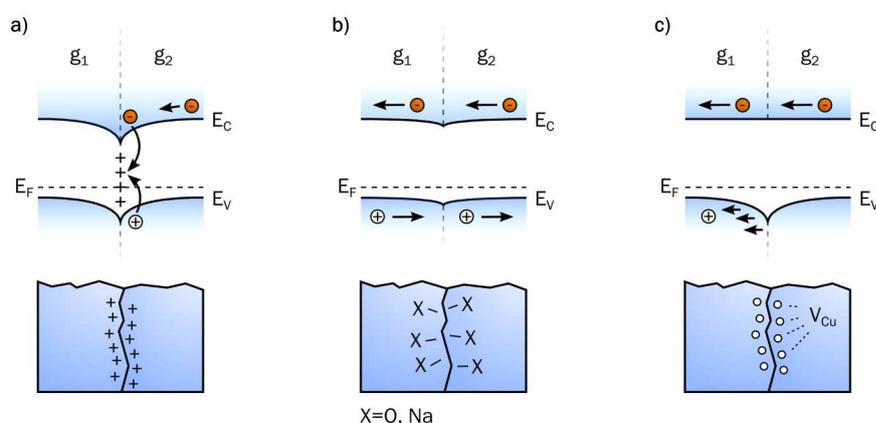


FIGURE 2.5 – Structures électroniques possibles aux joints de grain, entre un grain  $g_1$  et un grain  $g_2$  : a) Présence de défauts chargés entraînant une courbure de bandes et des recombinaisons. b) Passivation des défauts par l’oxygène ou le sodium. c) Présence d’une barrière aux trous dans la bande de valence liée aux lacunes de Cu.

## Dopage

Le CIGS utilisé dans les cellules standard est de type p. Ce dopage est dû à la présence de défauts cristallins générant des états accepteurs (dopage intrinsèque). La figure 2.6 récapitule les niveaux d’énergie théoriques correspondant aux principaux défauts cristallins présents dans le CIS. Dans le cas du CIGS, ces valeurs varient dans de faibles proportions en fonction du taux de Ga [30].

Les niveaux accepteurs sont principalement dus aux lacunes de cuivre ( $V_{Cu}$ ) et d’indium ( $V_{In}$ ), ainsi qu’aux substitutions d’indium par le cuivre ( $Cu_{In}$ ). Cependant le dopage p du CIGS est essentiellement lié aux  $V_{Cu}$  pour deux raisons. Premièrement, ils génèrent un niveau accepteur très proche (0.03 eV) du maximum de la bande de valence. Deuxièmement, leur énergie de formation est la plus favorable ( $\Delta E_f = 0.6\text{eV}$ ) [12]. Quant aux défauts générant des niveaux donneurs ( $In_{Cu}$  et  $Cu_i$ ), ils possèdent une énergie de formation beaucoup élevée que les  $V_{Cu}$ . C’est donc l’abondance de ce dernier défaut dans le CIGS qui est à l’origine de son dopage p.

## Mécanismes de recombinaison

Nous avons vu que dans une cellule solaire, des paires électron-trou sont créées par absorption de la lumière. Les recombinaisons de ces paires électron-trou font partie des phénomènes fondamentalement limitants pour la performance des dispositifs photovoltaïques. Un mécanisme de recombinaison donné est caractérisé par un taux de recombinaison  $R$ , représentant le nombre de recombinaisons par unité de temps et par unité de volume de matériau semiconducteur. Il existe trois principaux mécanismes : l’effet Auger, la recombinaison radiative et la recombinaison assistée par un piège dans la bande

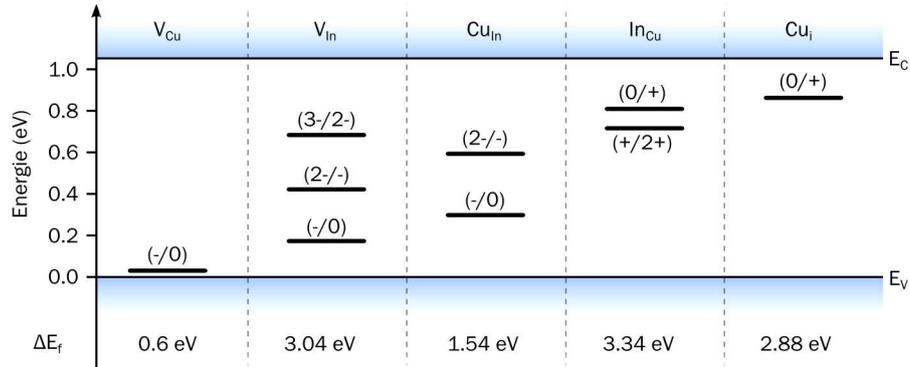


FIGURE 2.6 – Valeurs théoriques des énergies de transition électronique des principaux défauts cristallins dans le CIS. Les valeurs entre parenthèses indiquent les variations d'état de charge correspondant à chaque niveau.  $\Delta E_f$  est la valeur théorique de l'énergie de formation de chaque défaut dans le cristal. D'après [12].

interdite. Cette dernière est aussi appelée recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH). La figure 2.7 illustre ces différents mécanismes au sein d'un semiconducteur.

Les recombinaisons SRH se produisent lorsque des niveaux présents dans la bande interdite capturent des porteurs. Ces derniers se retrouvent rapprochés de la bande opposée (bande de valence pour un électron capturé, bande de conduction pour un trou capturé), ce qui facilite leur recombinaison. Les niveaux susceptibles de participer aux recombinaisons SRH peuvent provenir de défauts structuraux (voir la section précédente) ou de la présence d'impuretés dans le CIGS. Le taux de recombinaison par ce mécanisme pour un piège d'énergie  $E_p$  vaut [31] :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{SRH,n} \left( p + n_i \exp \frac{E_i - E_p}{kT} \right) + \tau_{SRH,p} \left( n + n_i \exp \frac{E_p - E_i}{kT} \right)} \quad (2.2)$$

avec  $\tau_{SRH,n}$  et  $\tau_{SRH,p}$  les temps de vie de chaque type de porteurs et  $E_i$  le niveau de Fermi dans le semiconducteur intrinsèque. Cependant, il est possible de simplifier cette expression. En effet par définition dans un semiconducteur dopé, les porteurs majoritaires sont en large excès par rapport aux porteurs minoritaires. Puisqu'il est nécessaire de disposer d'un porteur de chaque type pour qu'une recombinaison ait lieu, c'est donc la densité de porteurs minoritaires qui détermine principalement le taux de recombinaison. Ainsi, dans des conditions normales de fonctionnement d'une cellule (basse injection), pour un semiconducteur de type p comme le CIGS et en considérant que les niveaux de piège sont proches du milieu de la bande interdite ( $E_p \approx \frac{E_g}{2}$ ), le taux de recombinaisons SRH peut s'écrire [31] :

$$R_{SRH} \approx \frac{n - n_0}{\tau_{SRH,n}} \quad (2.3)$$

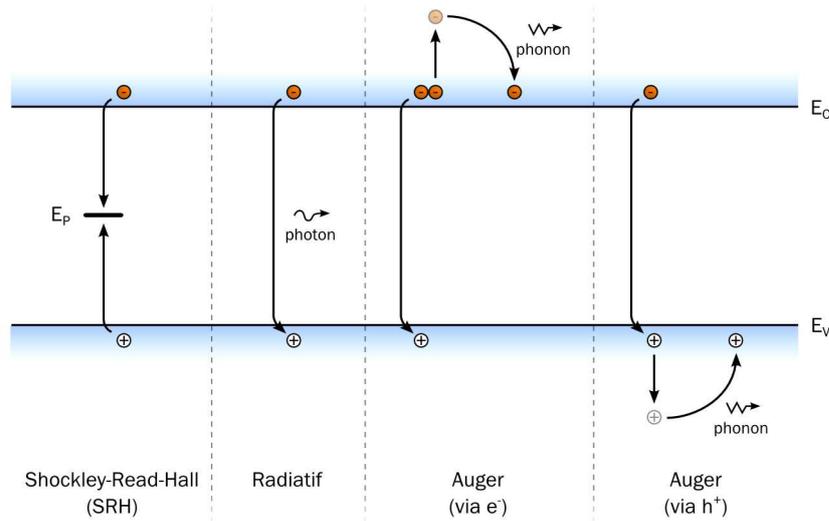


FIGURE 2.7 – Principaux mécanismes de recombinaison dans un semiconducteur : Shockley-Read-Hall (SRH), radiatives et Auger. D’après [31].

avec  $n_0$  la densité d’électrons à l’équilibre. Le temps de vie des électrons peut s’exprimer de la façon suivante :

$$\tau_{\text{SRH},n} = \frac{1}{\sigma_n v_{\text{th}} N_p} \quad (2.4)$$

avec  $\sigma_n$  la section efficace de capture des électrons par le piège considéré,  $v_{\text{th}}$  la vitesse thermique des électrons et  $N_p$  la densité de pièges d’énergie  $E_p$ . Ainsi, le temps de vie des porteurs sera réduit si la densité de pièges augmente. Il est donc évident qu’un matériau présentant plus de défauts structurels ou d’impuretés présentera un taux de recombinaisons SRH augmenté. Ce mécanisme est dominant dans les cellules basées sur des matériaux quaternaires et polycristallins comme le CIGS. Les expressions précédentes étant valables pour un piège avec une énergie donnée, le taux total de recombinaisons SRH vaut :

$$R_{\text{SRH}} = \sum_i R_{\text{SRH},i} \quad (2.5)$$

chaque  $i$  étant un piège avec un niveau d’énergie  $E_{p_i}$  dans la bande interdite.

Les recombinaisons radiatives se font par transition directe d’un électron entre les bandes de conduction et de valence. L’énergie de la transition est libérée sous forme d’un photon. Dans le CIGS de type p, en tenant compte des mêmes simplifications que pour les recombinaisons SRH, le taux de recombinaisons radiatives s’écrit :

$$R_{\text{rad}} \approx \frac{n - n_0}{\tau_{\text{Rad},n}} \quad (2.6)$$

Le temps de vie des électrons  $\tau_{\text{Rad},n}$  vis-à-vis des recombinaisons radiatives vaut :

$$\tau_{\text{Rad},n} = \frac{1}{p_0 B} \quad (2.7)$$

avec  $B$  le coefficient de recombinaison radiative et  $p_0$  la densité de trous à l'équilibre. On remarque donc que pour les recombinaisons radiatives, le temps de vie des porteurs diminuera quand le dopage  $p$  du CIGS augmente. Le photon émis lors d'une recombinaison de ce type possède une énergie proche du gap du matériau. Il est donc possible que celui-ci soit réabsorbé et reforme ainsi une paire électron-trou. Cette récupération n'est pas possible dans le cas d'une recombinaison SRH.

Les recombinaisons Auger sont elles aussi des transferts directs bande à bande d'un porteur. Dans ce cas il peut s'agir d'un électron ou d'un trou. Cependant, au lieu d'être émise sous forme d'un photon, l'énergie est transférée à un autre porteur du même type. Ce dernier se thermalisera ensuite par émission de phonons (voir figure 2.7). Pour le CIGS, dans le cas simplifié (comme pour les mécanismes précédents), le taux de recombinaisons Auger s'écrit :

$$R_{\text{Auger}} \approx \frac{n - n_0}{\tau_{\text{Auger},n}} \quad (2.8)$$

Le temps de vie des électrons  $\tau_{\text{Auger},n}$  vis-à-vis des recombinaisons Auger vaut :

$$\tau_{\text{Auger},n} \approx \frac{1}{p_0^2 C_p} \quad (2.9)$$

où  $C_p$  est le coefficient de recombinaison Auger. On voit ici que le temps de vie des porteurs diminue suivant le carré de la densité de trous et donc du dopage. Cela montre que les bénéfices d'un dopage plus élevé sont limités par les recombinaisons Auger.

Le taux de recombinaisons dans le CIGS résultera de la participation des 3 mécanismes vus précédemment :

$$R_{\text{tot}} = R_{\text{SRH}} + R_{\text{rad}} + R_{\text{Auger}} \quad (2.10)$$

En tenant compte des simplifications énoncées précédemment pour le cas du CIGS, on peut exprimer  $R_{\text{tot}}$  comme étant de manière générale :

$$R_{\text{tot}} \approx \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (2.11)$$

avec  $\tau_n$  le temps de vie des électrons résultant :

$$\tau_n = \left[ \left( \sum_i \frac{1}{\tau_{\text{SRH},n,i}} \right) + \frac{1}{\tau_{\text{rad},n}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger},n}} \right]^{-1} \quad (2.12)$$

chaque  $i$  étant un piège avec un niveau d'énergie associé. Ces expressions des mécanismes de recombinaison sont à la base des équations de tension délivrée par une cellule solaire idéale ( $V_{\text{oc}}$  théorique) que nous allons voir ensuite. Dans le cas du CIGS,

les temps de vie  $\tau_n$  des porteurs minoritaires mesurés par photoluminescence résolue en temps sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes [32]. Néanmoins, avec des matériaux absorbeurs de haute qualité (NREL), des temps de vie atteignant 250 ns ont pu être mesurés [33].

### Zones de recombinaisons

La caractéristique électrique courant-tension d'une cellule solaire idéale (exempte de courts circuits et de résistance série) suit la loi de Shockley :

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (2.13)$$

Avec  $J_0$  le courant de saturation,  $q$  la charge élémentaire,  $V$  la tension appliquée,  $n$  le facteur d'idéalité de la diode,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $J_{ph}$  le courant photogénéré. Le courant de saturation vaut :

$$J_0 = J_{00} \exp\left(\frac{-\phi_b}{nkT}\right) \quad (2.14)$$

L'énergie d'activation  $\phi_b$  et le préfacteur exponentiel  $J_{00}$  sont propres au mécanisme de recombinaison dominant. Il en est de même pour le facteur d'idéalité de la diode  $n$ . Dans les conditions normales de fonctionnement d'une cellule solaire ( $J_{ph} \gg J_0$ ), le terme  $-1$  dans  $[\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1]$  (équation 2.13) est négligeable. Ainsi, à partir des équations 2.13 et 2.14, il est possible d'exprimer le  $V_{oc}$ . Ce dernier correspond aux conditions pour lesquelles  $J=0$  (circuit ouvert). On obtient donc :

$$V_{oc} = \frac{\phi_b}{q} - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{ph}}\right) \quad (2.15)$$

L'énergie d'activation  $\phi_b$  peut être considérée comme égale au gap  $E_g$  du CIGS [4]. On retrouve donc dans cette équation l'influence du gap sur le  $V_{oc}$ . De plus, le  $V_{oc}$  dépend aussi des recombinaisons et de leur mécanisme. Ces dernières peuvent se produire à différentes positions dans l'épaisseur de la cellule. Les trois principales zones dans lesquelles elles se produisent sont : la zone quasi-neutre du CIGS (A), la zone de charge d'espace (B) et l'interface CIGS/CdS (C) [25]. La figure 2.8 montre la structure de bandes d'un empilement ZnO/CdS/CIGS et ces principales zones de recombinaison.

Selon la zone où se situent la majorité des recombinaisons, l'expression du  $V_{oc}$  sera donc différente car  $J_{00}$ ,  $n$  et  $\phi_b$  dépendront de paramètres différents. Il a été montré que la majorité des recombinaisons se produisent dans le CIGS, c'est à dire dans les zones (A) et (B) [34]. Ainsi, si les recombinaisons sont majoritairement dans la zone quasi-neutre (voie A), l'expression du  $V_{oc}$  devient [25] :

$$V_{oc,A} = \frac{E_g}{q} - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{1}{J_{ph}} \cdot \frac{qD_n N_C N_V}{L_n N_A}\right) \quad (2.16)$$

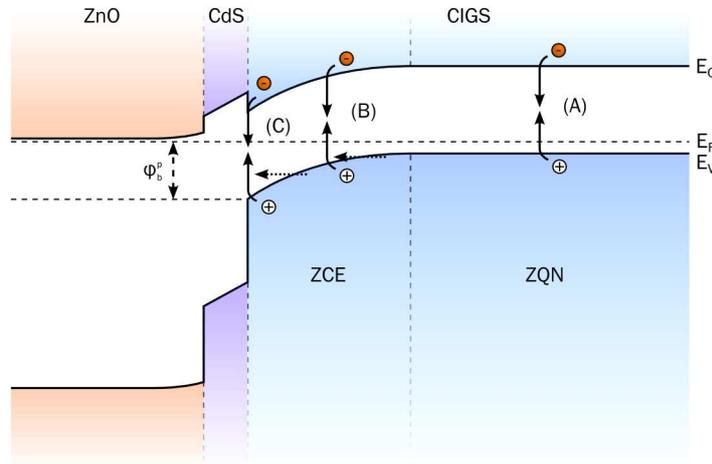


FIGURE 2.8 – Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS présentant les trois principales zones de recombinaisons : A) dans la zone quasi-neutre (ZQN) du CIGS, B) dans la zone de charge d'espace (ZCE), C) à l'interface CdS/CIGS. Les flèches horizontales en pointillés indiquent la possible participation de l'effet tunnel aux recombinaisons. D'après [25].

avec  $D_n$  le coefficient de diffusion des électrons,  $N_C$  et  $N_V$  les densités d'états dans la bande de conduction et de valence,  $L_n$  la longueur de diffusion des électrons et  $N_A$  la densité d'états accepteurs dans la couche de CIGS. Dans ce cas, le facteur d'idéalité  $n$  vaut 1. Le dopage ( $N_A$ ) ainsi que la longueur de diffusion des électrons dans le CIGS sont déterminants pour la tension délivrée par la cellule. D'après l'expression 2.16, une augmentation du dopage d'un ordre de grandeur mènerait théoriquement à une augmentation du  $V_{oc}$  égale à  $\Delta V_{oc} = kT \ln(10)/q \approx 60$  mV. Cependant, cet effet bénéfique sera limité par l'augmentation des recombinaisons Auger à fort dopage [25]. Dans un matériau polycristallin (cas du CIGS), la longueur de diffusion peut être remplacée par  $L_n^{poly}$  :

$$L_n^{poly} = \left[ \frac{1}{(L_n^{mono})^2} + \frac{2S_g}{D_n g} \right]^{-1/2} \quad (2.17)$$

où  $L_n^{mono}$  est la longueur de diffusion des électrons dans un monocristal de CIGS et  $S_g$  est la vitesse de recombinaison aux joints de grain d'un grain de taille  $g$ . Comme expliqué précédemment, cette influence des joints de grains peut être minimisée dans le CIGS grâce à la passivation des défauts par l'oxygène et le sodium, ou encore à la barrière présente dans la bande de valence. Dans le cas de recombinaisons dominantes dans la zone de charge d'espace (cas B), l'expression du  $V_{oc}$  devient :

$$V_{oc, B} = \frac{E_g}{q} - \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{1}{J_{ph}} \cdot \frac{kTD_n\pi\sqrt{N_C N_V}}{F_m L_n^2} \right) \quad (2.18)$$

Dans ce cas,  $n$  vaut 2.  $F_m$  est la valeur du champ électrique au point de recombinaison maximum, et vaut  $F_m = \sqrt{2qN_A V_{bm}/\epsilon_r}$ , avec  $V_{bm}$  la valeur de la courbure de bandes et  $\epsilon_r$  la constante diélectrique de l'absorbeur. Ainsi, le  $V_{oc}$  dépend du dopage, comme dans le cas des recombinaisons dans la zone quasi-neutre. Cependant à trop fort dopage, le  $V_{oc}$  sera limité car les recombinaisons seront assistées par effet tunnel [25]. Enfin, si les recombinaisons dominantes se situent à l'interface CdS/CIGS, l'expression du  $V_{oc}$  devient :

$$V_{oc, C} = \frac{\phi_b^p}{q} - \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{1}{J_{ph}} \cdot qS_p N_V \right) \quad (2.19)$$

avec  $\phi_b^p$  l'énergie d'activation des trous à tension nulle (voir figure 2.8) et  $S_p$  la vitesse de recombinaison des trous à l'interface CdS/CIGS. Cette dernière dépendra notamment de la densité de défauts à l'interface.

### 2.2.3 Propriétés optiques et génération de courant

Si le CIGS est utilisable dans des dispositifs photovoltaïques en couches minces, c'est parce qu'il possède un gap direct. De ce fait, l'absorption des photons ayant une énergie proche du gap ne nécessite pas l'intervention de phonons et il en résulte un coefficient d'absorption optique  $\alpha$  élevé (comparé à un semiconducteur à gap indirect comme le silicium). Pour une énergie de photon  $h\nu$  donnée, le coefficient d'absorption vaut approximativement [4] :

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (2.20)$$

Cette relation illustre clairement l'influence du gap sur la plage d'énergies dans laquelle le CIGS absorbe. La figure 2.9 compare le coefficient d'absorption optique du CIS (ce qui correspond au plus petit gap possible pour le CIGS, et donc la plage d'absorption maximale) à celui du Si en fonction de l'énergie des photons incidents. On remarque qu'il existe un écart d'un ordre de grandeur entre le Si et le CIS, ce qui montre l'intérêt de ce dernier pour une utilisation en couches minces. Ainsi, une couche de CIGS d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  suffit à absorber 95% du spectre solaire pour les photons dont l'énergie est supérieure à  $E_g$ .

L'absorption des photons permet la génération des paires électron-trou et donc la génération de courant électrique. Le taux de génération de paires électron-trou dans le matériau absorbeur d'une cellule solaire, à une distance  $x$  de l'interface, peut s'écrire [31] :

$$G(x) = (1-s) \int_{\lambda} (1-r(\lambda))(1-a(\lambda))f(\lambda)\alpha(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad (2.21)$$

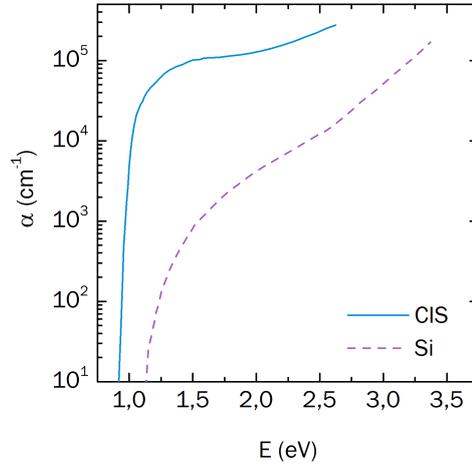


FIGURE 2.9 – Coefficient d’absorption optique  $\alpha$  en fonction de l’énergie  $E$  des photons incidents dans le CIS et le Si.

avec  $s$  le facteur d’ombrage des grilles de contact avant de la cellule,  $r$  la réflexion en face avant,  $a$  l’absorption en face avant,  $f$  le flux de photons incident,  $\alpha$  le coefficient d’absorption optique vu précédemment et  $\lambda$  la longueur d’onde des photons. Le courant photogénéré dans le CIGS dépendra directement de  $G$  selon la relation suivante :

$$J_{\text{ph}} = q \int_0^t G(x) P_{\text{col.}}(x) dx \quad (2.22)$$

avec  $t$  l’épaisseur du CIGS et  $P_{\text{col.}}(x)$  la probabilité de collecte des porteurs photogénérés à la distance  $x$ . Cette probabilité de collecte est maximale ( $P_{\text{col.}} \approx 1$ ) dans la zone de déplétion grâce à la force de séparation du champ électrique. Elle diminue à mesure que l’on s’éloigne de cette zone.

La capacité d’une cellule à générer et collecter des porteurs à partir d’un rayonnement incident est caractérisée par le rendement quantique externe (*External Quantum Efficiency*, EQE). Ce dernier représente le nombre de porteurs effectivement collectés pour un photon incident et pour une longueur d’onde donnée. La figure 2.10 montre la courbe d’EQE d’une cellule CIGS ayant un gap de 1.12 eV. Les courbes correspondant aux différents mécanismes de pertes optiques et électroniques sont aussi représentées.

Les mécanismes de pertes numérotés 1 à 4 sont liés aux couches supérieures et ne dépendent pas principalement de la qualité du CIGS. Les pertes liées à la génération incomplète dans le CIGS (zone 5) sont principalement affectées par le gap de ce dernier. En effet, un gap plus grand décalera la coupure d’absorption aux petites longueurs d’onde, réduisant l’aire de la courbe de rendement quantique. Cela a pour effet de réduire le courant photogénéré. Naturellement, un plus petit gap aura l’effet inverse. De plus, la présence de gradients de gallium (et donc de gap) influera sur la pente de coupure. Les pertes liées à une collecte incomplète (zone 6) dépendent majoritairement de la lon-

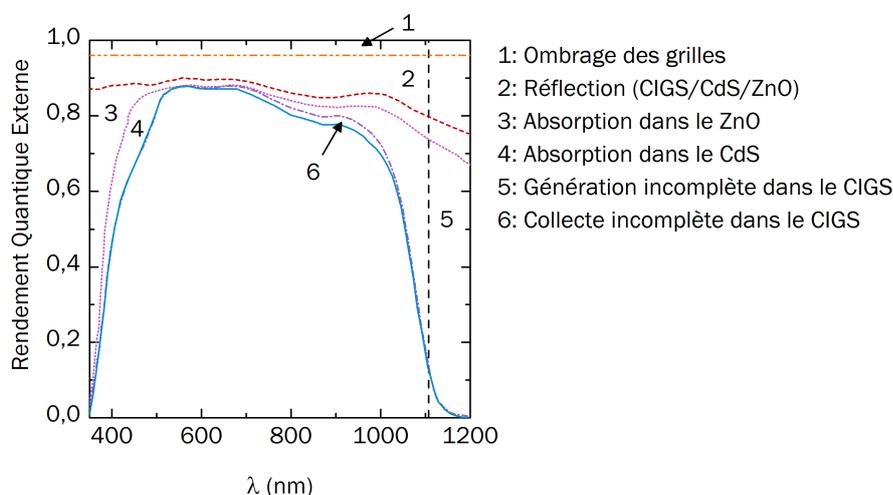


FIGURE 2.10 – Rendement quantique externe d'une cellule standard CIGS ayant un gap de 1.12 eV. Les zones numérotées représentent les différentes pertes optiques et électroniques dans le dispositif. La ligne verticale pointillée correspond au gap du CIGS. D'après [4].

gueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le CIGS, et donc des mécanismes de recombinaison dominants.

#### 2.2.4 Sodium

Les effets bénéfiques du sodium sur les propriétés du CIGS sont tels que sa présence est actuellement considérée comme indispensable à l'obtention de hauts rendements. Initialement, c'est l'observation de meilleurs rendements sur substrats en verre sodocalcique par rapport à d'autres substrats qui a permis d'identifier l'intérêt du sodium [35]. En effet, le verre sodocalcique contient du sodium sous la forme d'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  à hauteur d'environ 13% molaires. Lors de la formation du CIGS à haute température, ce sodium diffuse du substrat vers le CIGS, via le contact arrière en Mo [36].

Plusieurs études montrent que la quasi-totalité du sodium qui diffuse dans le CIGS est localisé aux joints de grain [37][38][39] et à la surface de la couche. Il a été proposé par Rudmann et al. [9] que cela est lié à une faible solubilité du Na dans les monocristaux de CIGS. De plus, la présence de sodium pendant la croissance du CIGS peut modifier sa morphologie. En effet, la taille des grains de CIGS est fortement influencée par le Na provenant du substrat. Cependant, les résultats de la littérature divergent sur ce sujet. Tandis que dans certains cas, il a pu être montré que le sodium permettait l'obtention de plus gros grains [40], l'effet inverse a été aussi souvent observé [9][41][42]. Néanmoins, les études concordent sur le fait qu'un apport excessif de sodium mène à la formation de petits grains. La figure 2.11, tirée de [43], montre les effets d'un apport de sodium excessif (via un précurseur NaF) pendant la croissance du CIGS par coévaporation. On peut clairement noter la différence de taille de grains. Ce phénomène est lié à un effet

surfactant du Na pendant la croissance du CIGS [44][9]. Ainsi, la localisation du sodium aux joints de grains et son effet sur la morphologie des couches (taille des grains) sont liés.

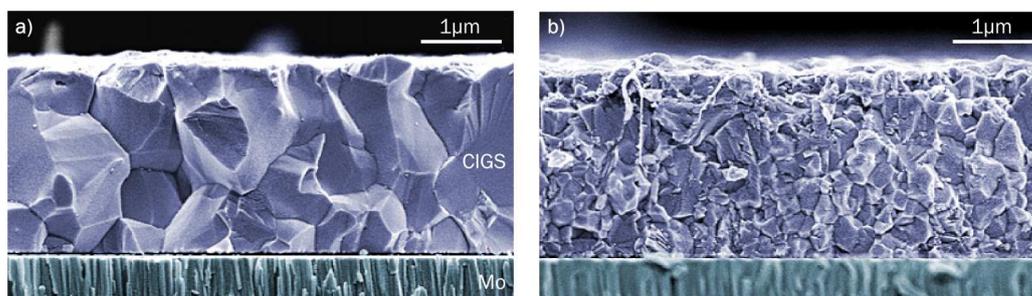


FIGURE 2.11 – Photos MEB d’un empilement CIGS/Mo déposé sur un substrat sans sodium, a) sans apport de sodium pendant la croissance du CIGS et b) avec apport excessif de sodium (via un précurseur NaF) pendant la croissance. Extrait de [43].

La présence de sodium lors de la formation du CIGS peut aussi influencer sur son orientation cristalline. Il a été montré qu’au-delà d’une certaine concentration en sodium, l’orientation cristalline (112) du CIGS est privilégiée [45][43]. Cela peut avoir un effet sur les performances de la cellule (voir section sur les propriétés cristallines du CIGS).

Plusieurs modèles ont émergé concernant les effets du Na sur les propriétés électroniques du CIGS. Premièrement, le sodium a la capacité de passiver les défauts chargés positivement (tels que les  $V_{Se}$ ) présents aux joints de grain et aux interfaces en catalysant leur oxydation [46]. Plus précisément, c’est la dissociation de l’oxygène qui serait facilitée par la présence de Na. Les recombinaisons engendrées par ces défauts cristallins s’en retrouvent donc limitées (voir section sur les joints de grains). Un autre effet principal du sodium est qu’il peut limiter la formation de défauts donneurs compensatoires. Par exemple, il peut former  $Na_{Cu}$ , le substituant aux défauts donneurs de type  $III_{Cu}$  ( $In_{Cu}$  ou  $Ga_{Cu}$ ) [47]. Cela a pour conséquence d’augmenter la densité nette d’accepteurs, et donc le dopage p [48]. Cette augmentation du dopage p et de la conductivité des trous font partie des effets couramment observés lors de l’incorporation du sodium. Enfin, il a aussi été proposé que le Na induit directement des niveaux accepteurs via la formation d’antisites  $Na_{III}$  [49]. Ces modèles sont résumés dans la figure 2.12.

Du point de vue des performances photovoltaïques, un apport de sodium entraîne essentiellement une augmentation du  $V_{oc}$  et du facteur de forme du dispositif. Il en résulte des augmentations de rendements significatives, pouvant être de l’ordre de plusieurs % absolus. Typiquement, la concentration en Na optimale est d’environ 0.1% atomiques [50]. Cette concentration correspond à celle résultant généralement de la diffusion du sodium à partir d’un substrat en verre sodocalcique, lors d’un procédé standard de formation du CIGS (coévaporation). Nous verrons par la suite qu’il existe d’autres méthodes d’apport de sodium, permettant un contrôle de sa concentration dans le CIGS. A des concentrations trop élevées en Na, les performances cellule tendent à se dégrader.

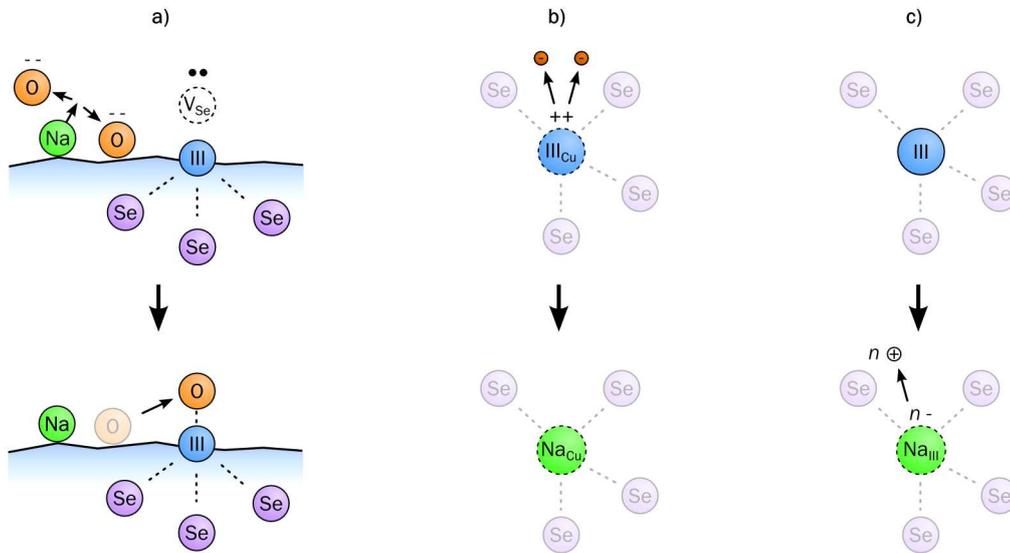


FIGURE 2.12 – Principaux modèles de l'action du sodium sur le CIGS : a) Catalyse de l'oxydation des défauts de surface et d'interface du CIGS [46]. b) Suppression des défauts donneurs de type  $\text{III}_{\text{Cu}}$  [47]. c) Formation d'antisites  $\text{Na}_{\text{III}}$  accepteurs [49]. Les signes représentés au dessus des défauts représentent leur état chargé. Les porteurs libérés par cette même charge des défauts sont indiqués par des flèches.

## 2.3 Substrats métalliques

L'objectif de ce travail de thèse est de développer des cellules à base de CIGS sur des substrats métalliques. Ces derniers présentent plusieurs différences fondamentales avec le verre sodocalcique.

### 2.3.1 Dilatation thermique et contraintes résiduelles

Une caractéristique importante du substrat est son coefficient de dilatation thermique. En effet, la couche de CIGS est généralement formée à des températures supérieures à  $550^{\circ}\text{C}$ . Lors du refroidissement, l'écart de coefficient de dilatation thermique (*Coefficient of Thermal Expansion*, CTE) entre le CIGS et le substrat entraîne des contraintes résiduelles aux interfaces entre ces couches. Ces contraintes sont directement proportionnelles à la température utilisée et à la différence de CTE [51], selon la relation suivante :

$$\sigma = \frac{E_{\text{CIGS}}}{1 - \nu_{\text{CIGS}}} (\alpha_{\text{sub}} - \alpha_{\text{CIGS}}) \Delta T \quad (2.23)$$

avec  $E_{\text{CIGS}}$  et  $\nu_{\text{CIGS}}$  le module d'Young et le coefficient de Poisson du CIGS,  $\Delta T$  l'écart entre la température de dépôt et la température ambiante, et  $\alpha_{\text{CIGS}}$  et  $\alpha_{\text{sub}}$  les coefficients

de dilatation thermique du CIGS et du substrat. Ces contraintes résiduelles, si elles sont significatives, sont à la source de problèmes d'adhésion entre les couches. Le tableau 2.2 montre les valeurs des CTE de différents matériaux, incluant le CIGS.

Matériau	CTE ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
CIGS	8.6 - 11.2
Mo	4.8 - 5.9
Verre sodocalcique	9
Acier inoxydable	10 - 11
Ti	8.6
Al	23 - 24

TABLE 2.2 – Coefficients de dilatation thermique de différents matériaux comparés au CIGS. D'après [50].

Le CTE de l'Al est manifestement incompatible avec celui du CIGS. A l'inverse, le Ti et l'acier inoxydable sont relativement adaptés de ce point de vue. Néanmoins, cela n'exclut pas totalement la présence de contraintes résiduelles avec ces matériaux. On peut aussi noter que le Mo (qui constitue le contact arrière) possède un CTE relativement faible vis-à-vis du CIGS et des autres métaux. Cela peut poser des problèmes d'adhésion avec les substrats ayant un fort CTE comme l'Al ou l'acier inoxydable [52].

Le premier moyen de réduire les problèmes d'adhésion liés aux contraintes résiduelles est d'utiliser une couche d'adhésion. Par exemple, Blösch et al. ont développé des couches d'adhésion en Ti (60 nm) déposées entre un substrat en acier inoxydable et le contact arrière [53].

Il est aussi possible de réduire les contraintes résiduelles au niveau du contact arrière en agissant sur ses paramètres de dépôt (par pulvérisation cathodique). En effet, la pression de gaz utilisée lors du dépôt peut fortement influencer sur les contraintes résiduelles internes, et donc sur les contraintes résiduelles totales des couches. L'optimisation du contact arrière via cette méthode a été initialement décrite dans les travaux de Scofield [54].

### 2.3.2 Rugosité

La surface des substrats en verre sodocalcique est peu rugueuse (rugosité RMS de quelques Å). A l'inverse, les substrats métalliques possèdent une rugosité de surface qui peut être beaucoup plus élevée, dépassant la centaine de nm. Cela est lié à leur nature et aux procédés utilisés pour leur élaboration (laminage...). Un substrat trop rugueux peut avoir des effets néfastes pour les performances de la cellule pour plusieurs raisons.

Premièrement, le nombre de sites de nucléation pendant la croissance du CIGS peut être plus important avec un substrat rugueux. Il peut en résulter la formation de grains de CIGS plus nombreux et de plus petite taille, ce qui peut altérer les performances de l'absorbeur.

Dans le cas d'un matériau très rugueux, des problèmes d'adhésion des couches peuvent se poser dans les zones où la surface est très irrégulière. Il peut par exemple en résulter

un décollement de la couche barrière de diffusion d'impuretés, réduisant son efficacité. Il peut aussi se produire des décollements du contact arrière et du CIGS, ce qui est à l'origine de courts-circuits localisés. Ces défauts isolés se manifestent généralement par de forts écarts-types dans les mesures de performance cellule [55]. Les substrats métalliques pour le CIGS doivent donc posséder la rugosité la plus faible possible. Pour cette raison, les substrats utilisés dans la littérature sont souvent polis, ce qui permet d'avoir des rugosités moyennes inférieures à 50 nm.

### 2.3.3 Diffusion d'impuretés

Le CIGS étant formé à de hautes températures, des impuretés peuvent diffuser du substrat vers ce dernier, via le contact arrière. Certains éléments ou composés peuvent ainsi être présents dans le CIGS et altérer ses propriétés électroniques. Le verre sodocalcique ne contient pas (ou peu) d'impuretés néfastes pour le CIGS. A l'inverse, les matériaux métalliques peuvent contenir des éléments comme le Fe, le Mn et le Ni qui génèrent des pièges électroniques dans le CIGS.

L'impureté la plus étudiée est le fer. En effet, ce dernier est présent dans beaucoup de métaux sous forme de traces. De plus, dans le cas des aciers il est l'élément de base de l'alliage, représentant au moins 80% de leur composition. La présence de Fe dans le CIGS entraîne la formation de niveaux profonds dans la bande interdite. Des mesures par spectroscopie d'admittance ont permis d'identifier des états électroniques autour de 300 meV au dessus de la bande de valence [56][57]. La figure 2.13.a présente la densité de défauts mesurés par DLCP (*Drive-Level Capacitance Profiling*) en fonction de la concentration en fer mesurée (SIMS) dans le CIGS. Ces niveaux profonds agissent comme des centres recombinants (mécanisme SRH). Il en résulte une perte de tension ( $V_{oc}$ ) et donc de rendement de la cellule photovoltaïque. Cet effet est illustré par la figure 2.13.b, qui présente les variations relatives de rendement photovoltaïque en fonction de la concentration en Fe dans le CIGS.

Des mesures par sonde atomique ont montré que le fer diffuse de manière homogène dans le CIGS, contrairement au sodium qui est localisé essentiellement aux joints de grain [26].

Les impuretés comme le Ni et le Mn peuvent aussi dégrader le CIGS [59], mais les études portant sur la diffusion de ces dernières sont moins nombreuses. Cela est dû au fait que ces éléments sont généralement minoritaires dans les substrats métalliques utilisés pour les cellules CIGS. Les éléments tels que le Ti et le Cr sont quant à eux relativement neutres vis-à-vis du CIGS [50][60]. Ainsi, il est possible d'utiliser ces métaux purs comme substrats sans avoir besoin de bloquer leur diffusion dans le CIGS, ce qui simplifie les procédés d'élaboration des cellules.

Il est possible de limiter la diffusion des impuretés comme le fer par plusieurs moyens. Quelques exemples représentatifs de l'état de l'art sont donnés en table 2.3. Le principal moyen de limiter la diffusion des impuretés consiste à déposer une barrière de diffusion entre le substrat et le contact arrière. Les matériaux couramment utilisés pour réaliser ces couches barrières peuvent aussi bien être conducteurs qu'isolants électriques. La couche barrière conductrice la plus répandue est le chrome [58][61]. Cette dernière peut être

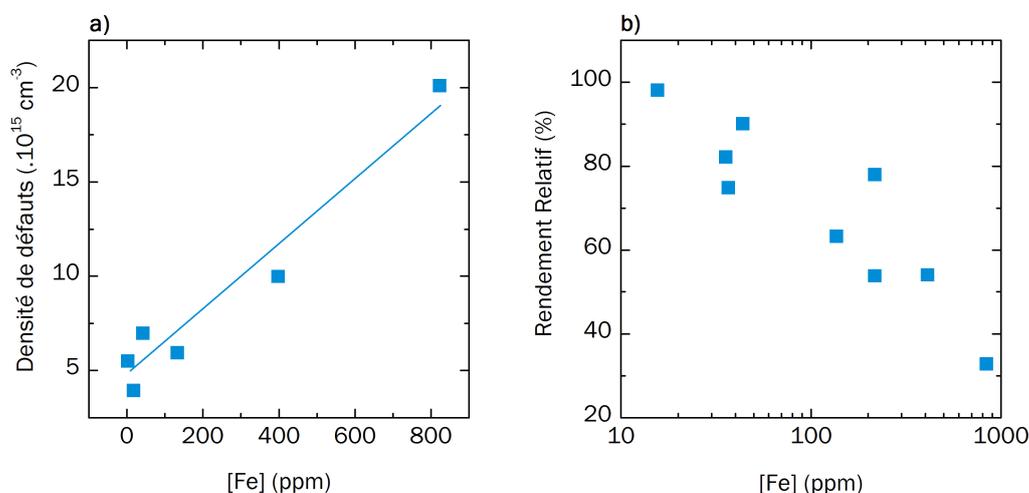


FIGURE 2.13 – a) Densité de défauts (niveaux profonds à environ 300 meV) mesurés par spectroscopie d'admittance en fonction de la concentration en Fe dans le CIGS mesurée en SIMS. b) Rendement relatif d'une cellule photovoltaïque en fonction de la concentration en Fe dans le CIGS. D'après [58].

déposée par évaporation ou pulvérisation cathodique. Dans ce dernier cas, la couche barrière peut être déposée dans le même équipement que le contact arrière, ce qui peut limiter les coûts de production. Dans les travaux d'Eisenbarth *et al.*, la concentration en Fe dans une couche de CIGS déposée à 525°C a pu être réduite de plus d'un ordre de grandeur (de 1000 ppm à 80 ppm) en utilisant une couche de Cr de 100 nm [58]. Des résultats similaires ont été observés dans les travaux d'Hartmann *et al.* [61].

Groupe	Méthode	$\eta_{\text{ref}}$ (%)	$\eta$ (%)	$V_{\text{oc,ref}}$ (mV)	$V_{\text{oc}}$ (mV)	Ref
HZB	Barrière (Cr)	4.9	14.1	436	612	[58]
IPE Stuttgart	Barrière (Cr)	1.7	9.1	270	500	[61]
ZSW	Barrière ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	5.0	9.6	473	542	[60]
ZSW	Barrière ( $\text{SiO}_2$ , sol-gel)	5.9	10.5	542	699	[62]
ZSW	Barrière (émail)	0.0	16.8	1	730	[42]
EMPA	Contact arrière (Mo)	9.0	13.4	502	627	[56]
EMPA	Contact arrière (Mo)	12.1	14.8	628	647	[63]
EMPA	CIGS à basse température	9.0	12.3	502	585	[56]

TABLE 2.3 – Résultats de travaux publiés sur le blocage des impuretés (Fe) dans le CIGS sur substrats acier. Les valeurs de référence (*ref.*) correspondent à une cellule sans blocage du fer.

Le contact arrière en Mo possède lui aussi la capacité de réduire la diffusion du fer. Des études de l'EMPA (Suisse) ont montré que l'augmentation de l'épaisseur de la couche

de Mo de 100 nm à 500 nm permet de réduire d'un ordre de grandeur la concentration en Fe dans une couche de CIGS déposée à 600°C, sans utilisation d'une autre couche barrière [56][53][63]. L'intérêt évident de cette solution est qu'elle ne nécessite aucune étape supplémentaire dans le procédé de fabrication de la cellule.

Les couches barrières isolantes ont pour avantage de permettre des interconnexions monolithiques entre cellules. Les plus utilisées sont les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_x$ . Ces derniers peuvent être déposés par pulvérisation magnétron RF, par PE-CVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, pour le  $\text{SiO}_x$ ) ou encore par sol-gel (voie liquide). Sur substrats acier, des gains en rendement de l'ordre de 5% absolus ont été démontrés en utilisant des couches d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3  $\mu\text{m}$  déposées par pulvérisation RF [60]. Les couches de  $\text{SiO}_x$  déposées par sol-gel ont pour avantage de permettre d'incorporer du Na dans la phase liquide. La couche qui en résulte joue ainsi un double rôle de barrière aux impuretés et de source de sodium pour le CIGS. Dans des travaux de Wuerz *et al.*, des gains d'environ 4% de rendement absolu ont pu être obtenus sur acier avec ce procédé [62]. Dans d'autres travaux de cette même équipe, il a aussi été montré qu'une couche d'émail peut être utilisée comme couche barrière multifonction (isolant permettant un apport de sodium et de potassium). Il en résulte des rendements sur acier proches de ceux sur verre sodocalcique utilisés comme référence. De tels résultats ont pu être obtenus autant pour des cellules simples que pour des modules réalisés par interconnexion monolithique [42].

Un autre moyen de réduire la diffusion des impuretés dans le CIGS est de réduire la température de dépôt de ce dernier. En effet, le coefficient de diffusion dépend de la température suivant une loi d'Arrhénius. Cette solution a été démontrée dans des travaux de Blosch *et al.*, dans lesquels des cellules sur acier réalisées à 475°C sans couche barrière avaient des rendements supérieurs et des concentrations en fer inférieures à des cellules réalisées à 600°C[53]. Cependant, l'obtention d'un CIGS de qualité à basse température nécessite une adaptation importante du procédé de dépôt. En effet, à 475°C l'interdiffusion de l'In, du Ga et du Cu est limitée et il en résulte une qualité cristalline réduite et de forts gradients de composition [24][53].

### 2.3.4 Apport de sodium

Contrairement au verre sodocalcique, les substrats métalliques usuels ne contiennent pas de sodium. Or nous avons vu précédemment que l'incorporation de sodium est nécessaire à l'obtention de hauts rendements avec des cellules CIGS. Afin d'améliorer les performances, il existe plusieurs stratégies d'apport de sodium. Ces dernières sont présentées dans la figure 2.14.

La stratégie la plus répandue consiste à ajouter une couche contenant du sodium (précurseur Na) avant le dépôt du CIGS. Cette dernière sert de réserve de Na lors de la croissance du CIGS. Dans le cas le plus simple, cette couche est déposée sur le contact arrière (figure 2.14a). Ainsi, elle est directement disponible pendant la croissance du CIGS. La quantité de sodium est contrôlée via l'épaisseur de la couche de précurseur. L'avantage de cette méthode d'apport est qu'elle ne requiert qu'une très faible épaisseur de couche précurseur, de l'ordre de quelques dizaines de nm. Cependant une épaisseur

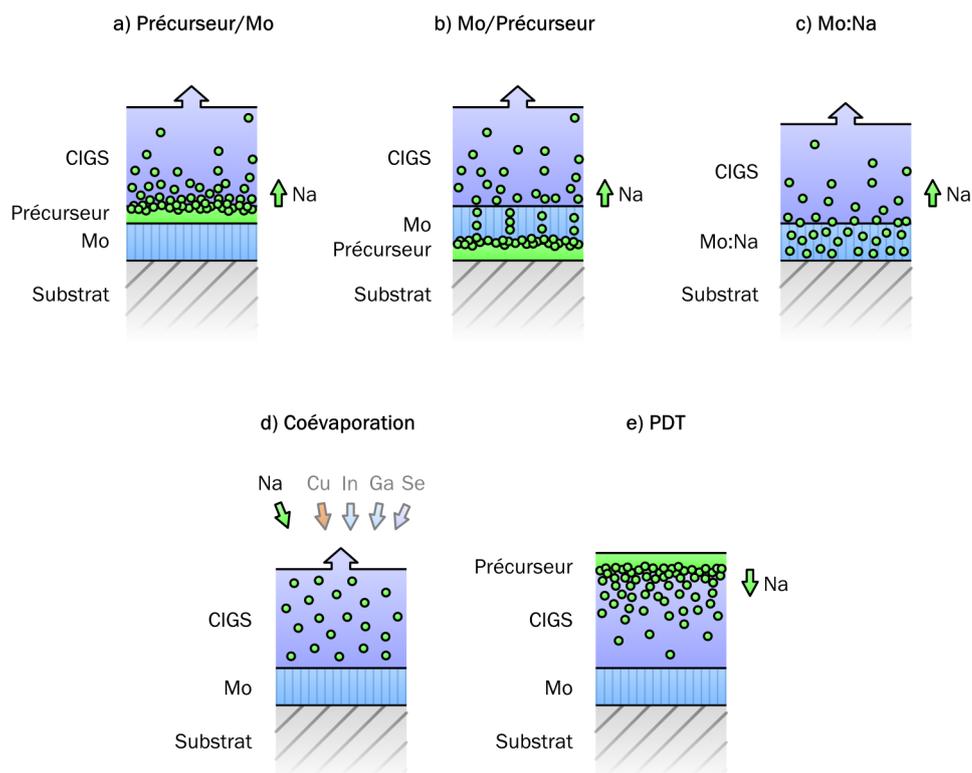


FIGURE 2.14 – Principales voies d’incorporation du sodium dans le CIGS sur substrats métalliques. a) Diffusion pendant le dépôt de CIGS à partir d’une couche précurseur déposée sur le contact arrière. b) Diffusion pendant le dépôt de CIGS à partir d’une couche précurseur déposée sous le contact arrière. c) Diffusion pendant le dépôt de CIGS à partir d’un contact arrière dopé au sodium (Mo :Na). d) Apport par co-évaporation avec les éléments du CIGS. e) Diffusion post-dépôt de CIGS (PDT).

trop élevée peut entraîner des problèmes d'adhésion avec le CIGS. Les principaux matériaux utilisés pour réaliser ces couches sont le NaF, le Na<sub>2</sub>S et le Na<sub>2</sub>Se. Les chalcogénures Na<sub>2</sub>S et le Na<sub>2</sub>Se ont pour inconvénient d'être sensibles à l'humidité et induisent donc des contraintes de stockage [50]. Le NaF est moins problématique de ce point de vue et a fait l'objet de davantage d'études. Les effets de cette méthode d'incorporation sont par exemple clairement illustrés dans les travaux de Granath *et al.*, où l'utilisation d'un précurseur NaF permet de passer de 9.3% de rendement à 15.5% en utilisant 20 nm de NaF [40].

La couche précurseur peut aussi être déposée entre le substrat et le contact arrière en Mo (figure 2.14b). Dans ce cas, la diffusion du sodium est contrôlée via deux paramètres. Premièrement, la quantité disponible de Na dépendra de l'épaisseur de la couche de précurseur. Ensuite, il est possible de contrôler la diffusion du sodium à travers le contact arrière en modifiant les caractéristiques (porosité) de ce dernier. Cette configuration a été majoritairement utilisée avec des précurseurs de type SLGTF (*Soda Lime Glass Thin Film*) par l'équipe d'Ishizuka (AIST, Japon). Ces précurseurs sont des couches minces de verre sodocalcique déposées par pulvérisation RF [64]. Ces couches étant constituées du même matériau que les substrats standard des cellules CIGS, elles ne nécessitent théoriquement pas de modification de la couche de contact arrière en Mo. De plus, elles sont isolantes et permettent donc la fabrication de modules par interconnection monolithique.

Les caractéristiques morphologiques du contact arrière peuvent jouer un rôle dans la diffusion du sodium vers le CIGS, si le sodium provient d'une couche sous-jacente (ce qui est aussi le cas des cellules standard sur verre sodocalcique). Le contact arrière en Mo est généralement déposé par pulvérisation cathodique. Dans ce procédé, il est possible de modifier fortement la porosité de la couche formée (voir chapitre sur les méthodes expérimentales). Ce changement de porosité peut affecter la diffusion du sodium. En effet, ce dernier diffuse majoritairement via la surface des grains de la couche de Mo [65]. Si la couche est plus poreuse, la surface des grains est plus importante. Il en résulte des canaux de diffusion du sodium plus nombreux au sein du contact arrière et une meilleure diffusion vers le CIGS [66][36]. Cependant, les avantages de cette augmentation de porosité peuvent être limités par une réduction simultanée de la conductivité de la couche.

Ces deux dernières années, une autre variante de précurseur a fait l'objet d'un nombre croissant d'études : le Mo dopé Na (Mo:Na) (figure 2.14c). L'intérêt de ce précurseur est qu'il constitue directement le contact arrière de la cellule (Mo) et ne nécessite donc pas d'étape de procédé supplémentaire. Dans la plupart des cas, le contact arrière est déposé par pulvérisation cathodique DC, à partir d'une cible de Mo. Le principe est de remplacer le matériau de cette cible par du Mo contenant une certaine concentration de sodium. Dans les cibles Mo:Na commerciales (Plansee SE, Autriche), ce sodium est sous la forme de molybdate de sodium (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). Les concentrations dans la cible vont typiquement de 1% à 10% massiques. Sur acier, des gains de rendement d'environ 4% absolus ont été obtenus en utilisant cette méthode d'incorporation [45]. Le molybdate de sodium est cependant sensible à l'humidité. De plus, des problèmes d'adhésion du CIGS ont été observés s'il est déposé directement sur du Mo:Na [67]. Pour ces raisons, une fine couche de Mo pur est couramment ajoutée en surface du Mo:Na.

Dans le cas où le CIGS est déposé par coévaporation, le sodium peut aussi être directement apporté avec les autres éléments (sodium co-évaaporé, figure 2.14d). Cette méthode permet d'éviter une étape supplémentaire de dépôt. Le matériau utilisé pour la coévaporation de sodium est principalement le NaF [43].

Enfin, le sodium peut aussi être apporté après la formation du CIGS (figure 2.14e). Dans ce cas, un précurseur (NaF ou Na<sub>2</sub>S) est évaporé sur la couche de CIGS *in situ*, après dépôt. Il est ensuite recuit à environ 400°C afin de faire diffuser le sodium dans le CIGS. Cette méthode (PDT, *Post Deposition Treatment*) permet de faire croître le CIGS en l'absence de sodium et ainsi limiter ses effets sur la croissance (réduction de taille des grains et limitation de l'interdiffusion des éléments). Ainsi, l'apport de Na par PDT permet de séparer les effets structuraux des effets électroniques du sodium sur le CIGS [68].

Le tableau 2.4 récapitule les résultats d'études pour chaque méthode d'incorporation du sodium.

Groupe	Substrat	Méthode	$\eta_{ref}$ (%)	$\eta_{Na}$ (%)	$V_{oc,ref}$ (mV)	$V_{oc,Na}$ (mV)	$FF_{ref}$ (%)	$FF_{Na}$ (%)	Ref
Univ. Uppsala	SLG + B	Précur. (NaF)	9.3	15.5	474	666	61.8	77.4	[40]
AIST	Ti	Précur. (SLGTF)	12.0	16.0	580	640	65	74	[64]
EMPA	Acier	Précur. (MoNa)	9.7	13.5	580	650	54	69	[45]
ETH Zürich	SLG + B	Coévap. (NaF)	9.3	13.9	541	637	61.2	74.7	[9]
ETH Zürich	Acier	PDT	8.1	12.6	523	605	52.5	71.8	[68]

TABLE 2.4 – Résultats de travaux représentatifs publiés sur l'incorporation du sodium dans le CIGS, pour chaque type d'incorporation. Les valeurs de référence (*ref.*) correspondent à une cellule sans sodium. *SLG+B* correspond à un substrat en verre sodocalcique recouvert d'une barrière de diffusion du sodium. *Précur.* = précurseur.

## 2.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que les performances d'une cellule CIGS peuvent être affectées par la nature du substrat utilisé. Dans le cas des substrats métalliques, la problématique est composée de plusieurs points : la rugosité, l'adhésion des couches, le blocage des impuretés néfastes (Fe) et l'apport de sodium. De nombreuses avancées ont déjà vu le jour dans le domaine du CIGS sur métal, permettant d'obtenir des rendements proches de ceux sur verre. Cependant, nous avons vu que ces derniers font souvent appel à l'utilisation d'étapes de procédé et de matériaux supplémentaires, ce qui complique la fabrication de cellules.

Dans la plupart des problèmes évoqués, on peut cependant noter qu'une solution basée sur l'optimisation du contact arrière (Mo) pourrait être proposée. Premièrement, l'augmentation de son épaisseur permet de limiter la diffusion des impuretés. Ensuite, il peut jouer le rôle de source de sodium (Mo:Na) pour le CIGS. Enfin, ses contraintes

résiduelles peuvent être modifiées via son procédé de dépôt afin de réduire les problèmes d'adhésion. Dans ces travaux de thèse, l'objectif est d'exploiter cette polyvalence du contact arrière afin d'obtenir des cellules CIGS sur substrats métalliques dont le rendement est proche de celles sur verre sodocalcique, sans utilisation d'autres couches fonctionnelles.



## Chapitre 3

# Méthodes expérimentales

### Sommaire

---

<b>3.1 Procédés d'élaboration</b> . . . . .	<b>39</b>
3.1.1 Contact arrière . . . . .	39
3.1.2 CIGS . . . . .	43
3.1.3 Couche tampon en CdS . . . . .	50
3.1.4 Contacts avant . . . . .	51
<b>3.2 Caractérisation</b> . . . . .	<b>51</b>
3.2.1 Matériaux . . . . .	51
3.2.2 Dispositifs photovoltaïques . . . . .	58

---

## 3.1 Procédés d'élaboration

### 3.1.1 Contact arrière

Le contact arrière des cellules à base de CIGS est une couche mince de Mo dont l'épaisseur est de l'ordre de 300 nm à 1  $\mu\text{m}$ . Le Mo est le matériau le plus utilisé car il possède une bonne tenue en température (nécessaire lors du dépôt de la couche de CIGS) et il ne diffuse pas dans le CIGS. De plus, il a la capacité de former un contact ohmique avec ce dernier. En effet, le Mo peut réagir avec le Se lors du dépôt de CIGS pour former du  $\text{MoSe}_2$ . Dans le cas où l'interface est exempte de  $\text{MoSe}_2$ , une diode Schottky se forme entre le Mo (métal) et le CIGS (semiconducteur de type p). Cette dernière agit comme une barrière au passage des porteurs et entraîne des pertes résistives au sein de la cellule solaire. Puisque le Mo réagit avec le Se, la structure CIGS/Mo devient alors CIGS/ $\text{MoSe}_2$ /Mo. Le  $\text{MoSe}_2$  est un semiconducteur possédant un gap de 1.41 eV [69] et il a pour effet de donner un comportement ohmique à l'hétérocontact CIGS/Mo [69]. Pour ces raisons, le Mo est le matériau de référence pour le contact arrière des cellules CIGS.

La méthode de dépôt utilisée dans ces travaux de thèse pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique en courant continu (*DC-sputter deposition*). Ce procédé consiste à générer un plasma dans une chambre sous vide à partir d'un gaz (Argon) en appliquant une tension continue entre deux électrodes. Cette tension va permettre d'accélérer les électrons et les ions  $\text{Ar}^+$  dans le gaz (initialement très faiblement ionisé à température ambiante) [70]. Ces derniers ionisent ensuite d'autres atomes dans le gaz par collision. Il en résulte une réaction en chaîne et la formation d'un plasma (contenant des ions  $\text{Ar}^+$  et des électrons). Les ions  $\text{Ar}^+$  sont ainsi accélérés vers la cathode et les électrons vers l'anode. Le matériau à déposer est sous forme d'une cible de pulvérisation qui constitue la cathode. Les cations accélérés vers la cible arrachent ainsi des atomes du matériau à déposer (pulvérisation). Ces atomes pulvérisés viennent ensuite se déposer en surface du substrat situé en face de la cible, permettant la croissance du matériau. Le principe de ce procédé est schématisé dans la figure 5.2.

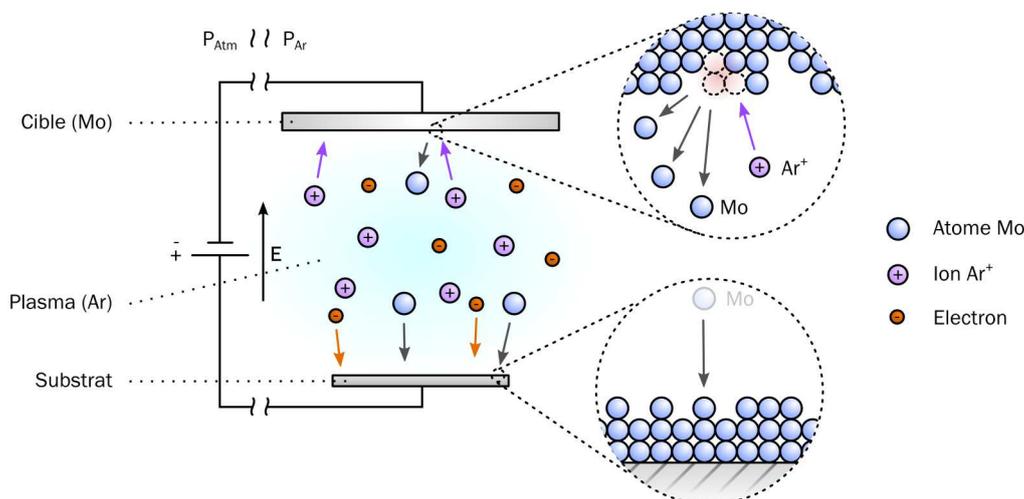


FIGURE 3.1 – Schéma du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique sous plasma d'argon.

Dans ces travaux de thèse, les dépôts de Mo par pulvérisation cathodique sont réalisés dans un bâti Perkin Elmer (retrofit Plassys). La figure 3.2 est un schéma de la configuration de cet équipement. Le vide secondaire de l'enceinte (environ  $2 \times 10^{-8}$  Torr) est obtenu à l'aide d'une pompe cryogénique. La pression d'Ar dans l'enceinte pendant le dépôt (de l'ordre de quelques mTorr) est contrôlée par l'ouverture de la vanne de laminage, ainsi que par le débit d'argon (via un contrôleur de flux de gaz). Les substrats sont positionnés sur des porte-substrats (PS), eux-mêmes placés sur un plateau tournant. Deux PS peuvent être utilisés simultanément. Ces derniers ont une surface de  $15 \times 15 \text{ cm}^2$  et peuvent donc accueillir 9 substrats de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ . Cependant pour éviter les problèmes d'inhomogénéité, seulement 2 substrats ont été insérés au centre de chaque PS. Le plateau tourne à une fréquence de  $4 \text{ min}^{-1}$ . Ainsi, le dépôt est réalisé de manière dynamique

(balayage du substrat permettant une meilleure homogénéité).

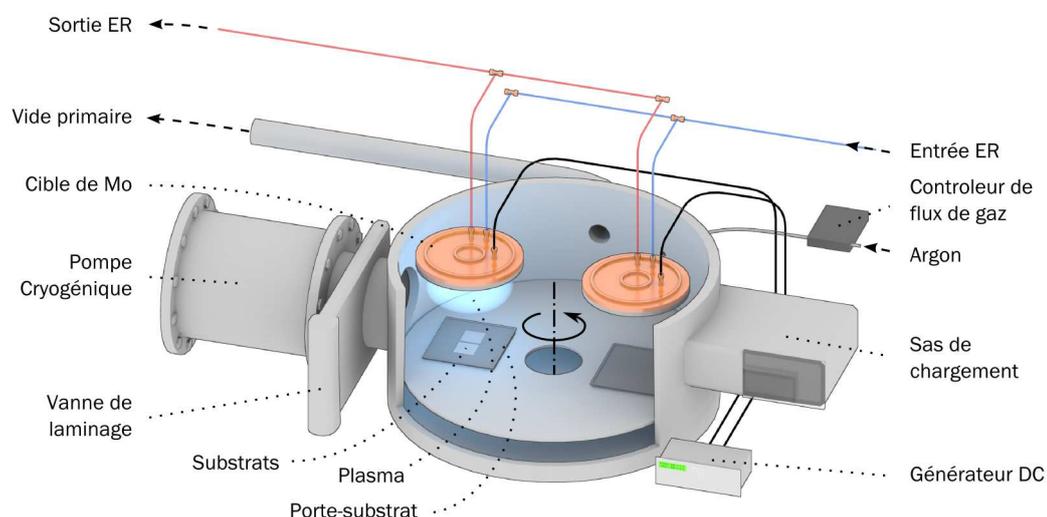


FIGURE 3.2 – Schéma de l'équipement de dépôt par pulvérisation cathodique Perkin Elmer utilisé pour déposer les couches minces de Mo (contact arrière), équipé ici de 2 cibles de pulvérisation. ER = Eau de refroidissement.

Dans ce procédé, la vitesse de croissance dépend essentiellement de la puissance appliquée par le générateur DC. La pression d'Ar utilisée pendant le dépôt a des effets sur plusieurs propriétés de la couche déposée, incluant la microstructure et la morphologie, les contraintes résiduelles (contraintes internes), ainsi que sur ses propriétés électriques (conductivité) et optiques (réflexion totale). La figure 3.3 présente les effets d'une variation de pression sur le procédé de dépôt. A plus forte pression, les ions  $\text{Ar}^+$  sont plus nombreux. Ainsi, pour une puissance donnée, chaque ion  $\text{Ar}^+$  subira une accélération plus faible (tension appliquée réduite) et arrivera en surface du matériau à pulvériser avec une énergie cinétique plus faible elle aussi. Les atomes de la cible seront donc expulsés avec une vitesse initiale réduite. De plus, à pression plus élevée la phase gaz/plasma est plus dense et les atomes pulvérisés subissent davantage de collisions en la traversant (libre parcours moyen réduit). Il résulte de ces deux phénomènes que les atomes pulvérisés atteignent la surface du substrat et du film en formation avec une énergie cinétique réduite. Ainsi, les atomes adsorbés sur le substrat ou la couche en croissance disposent d'une mobilité réduite pour s'organiser. La couche formée à haute pression est ainsi moins dense (plus poreuse) [71]. Il découle de ce phénomène des changements de propriétés macroscopiques importants, qui sont étudiés dans le chapitre suivant.

Enfin, la température du substrat lors du dépôt influence elle aussi la microstructure de la couche déposée, ainsi que les contraintes résiduelles liées aux différences de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le matériau composant la couche (contraintes externes).

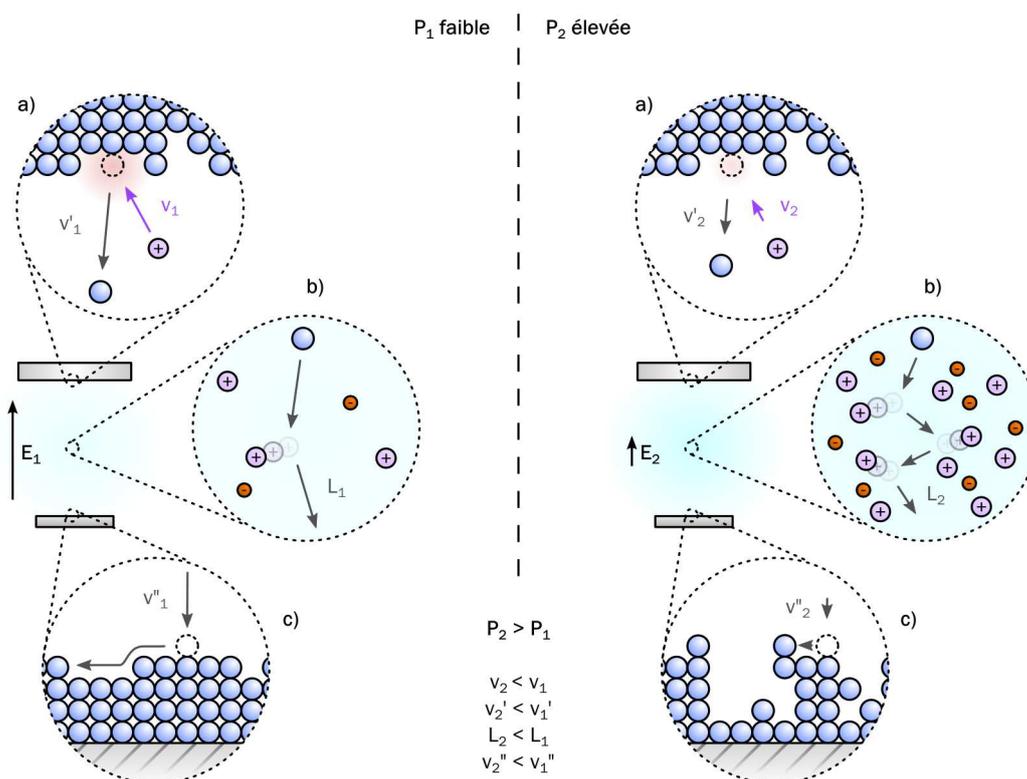


FIGURE 3.3 – Schéma illustrant les effets de la pression utilisée pendant un dépôt de Mo par pulvérisation DC. Une basse pression  $P_1$  est comparée à une haute pression  $P_2$ . A haute pression, le champ électrique  $E_2$  est moins élevé et les ions  $Ar^+$  sont moins accélérés. a) Ils heurtent les atomes de Mo avec une vitesse  $v_2$  réduite, conférant à ces derniers une vitesse de sortie  $v_2'$  elle aussi réduite. b) Les atomes de Mo possèdent un libre parcours moyen  $L_2$  plus faible qu'à basse pression à cause d'une densité de particules (ions et atomes) plus élevée. c) Les atomes de Mo arrivent avec une énergie cinétique  $E_{c,2} \propto v_2'^2$  réduite en surface du film en croissance (ou du substrat) et peuvent donc moins diffuser en surface. Il en résulte une structure plus poreuse.

### 3.1.2 CIGS

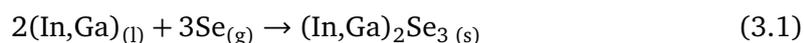
Parmi les différents procédés d'élaboration du CIGS, la coévaporation est le procédé qui permet actuellement d'obtenir les meilleurs rendements de conversion en laboratoire [29]. C'est aussi celui qui a été choisi dans les présents travaux. Le principe est d'évaporer sous vide secondaire les éléments constituant le CIGS à partir de sources thermiques individuelles, positionnées sous le substrat. Le substrat est chauffé à des températures de l'ordre de 550 °C permettant la formation du CIGS. Afin d'éviter une sous-stoechiométrie en sélénium, ce dernier est toujours apporté en excès vis-à-vis des autres éléments.

#### Principe de la coévaporation

La méthode la plus simple pour former le CIGS par coévaporation est le procédé dit en *une étape*. Dans ce procédé, les 4 éléments sont déposés simultanément durant tout le dépôt. La composition est ainsi contrôlée directement en ajustant les vitesses d'évaporation (et donc les températures) de chaque élément. Une seconde méthode de coévaporation du CIGS, dite *Boeing*, a vu le jour dans les années 1980. Dans ce procédé, le CIGS est évaporé en 2 phases. Premièrement, il est déposé avec une composition riche en cuivre ( $[Cu]/([In]+[Ga]) > 1$ ). La couche formée pendant cette première étape est un mélange d'une phase CIGS stoechiométrique ( $[Cu]/([In]+[Ga]) \approx 1$ ) et d'une phase  $Cu_{2-x}Se$  liquide. La présence de cette phase liquide permet d'augmenter l'interdiffusion des éléments évaporés et donc une meilleure cristallisation du CIGS. Il en résulte un matériau avec de plus gros grains que dans un procédé *une étape*. La phase  $Cu_{2-x}Se$  étant conductrice, sa présence aux joints de grains du CIGS est source de courts-circuits. La seconde étape du procédé consiste donc à évaporer les éléments avec un flux de Cu réduit afin d'éliminer cette phase en appauvrissant la couche en cuivre [72]. De plus, une composition légèrement pauvre en Cu ( $[Cu]/([In]+[Ga]) = 0.8-0.9$ ) permet d'augmenter le dopage p du CIGS par augmentation de la densité de lacunes de cuivre  $V_{Cu}$  (voir chapitre 2).

Un troisième procédé plus récent, dit *3 étapes*, a permis d'atteindre les records actuels de rendements en laboratoire [29]. C'est aussi devenu le procédé de coévaporation de référence et c'est celui qui a été utilisé dans ces travaux de thèse. La figure 3.4a représente l'évolution de la température du substrat en fonction du temps, ainsi que les flux d'évaporation des différents éléments constituant le CIGS utilisés dans ce procédé.

La première étape (figure 3.4b) consiste à déposer une couche précurseur d' $(In,Ga)_2Se_3$  en évaporant uniquement In, Ga et Se à environ 400°C. A cette température, les métaux (In, Ga) forment une phase liquide en surface du substrat et réagissent avec les vapeurs de Se :



Dans la seconde étape (figure 3.4c), la température du substrat est élevée à environ 550°C et seuls le Cu et le Se sont évaporés. Cela entraîne un enrichissement progressif en Cu de la couche précurseur et la formation de la phase chalcopyrite CIGS [73] :

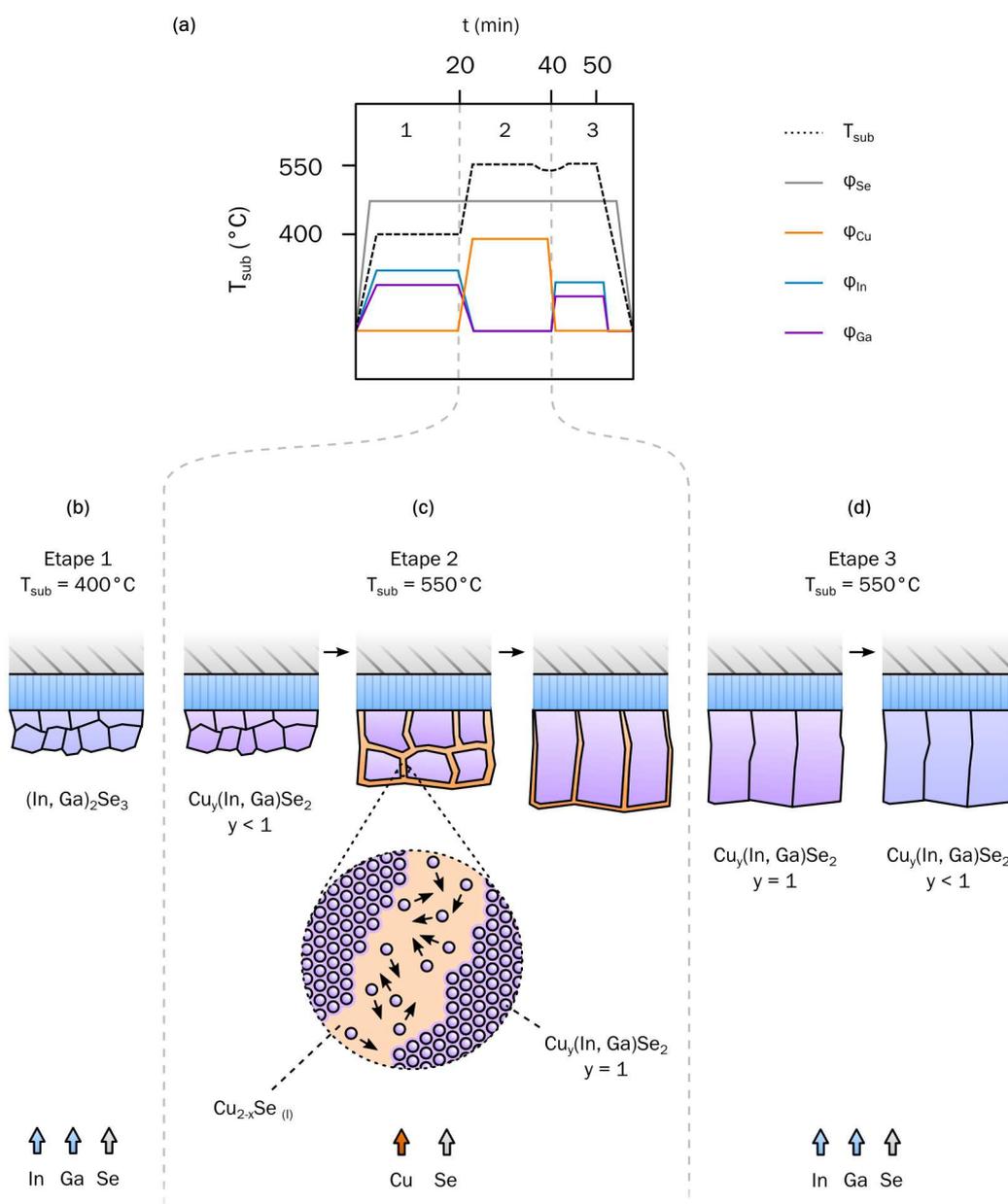
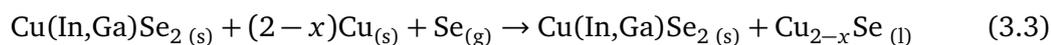


FIGURE 3.4 – Schéma représentatif du procédé de dépôt de CIGS par coévaporation 3 étapes. a) Courbe indiquant la température du substrat ainsi que les flux d'évaporation des éléments Se, Cu, In et Ga au cours du procédé. b) Etape 1 du procédé : dépôt de la couche précurseur  $(\text{In, Ga})_2\text{Se}_3$ . c) Etape 2 : enrichissement en cuivre de la couche afin de former le CIGS et d'effectuer une recristallisation en régime riche en Cu via la phase liquide  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . d) Etape 3 : appauvrissement en cuivre afin d'éliminer la phase  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  et d'atteindre une composition finale pauvre en Cu.



Une fois que la stoechiométrie est atteinte ( $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])=1$ ), cette étape est poursuivie afin de former une phase  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (excès de Cu). Comme pour le procédé *Boeing*, cette phase permet la formation de plus gros grains via l'inter-diffusion en phase liquide (recristallisation). La réaction qui se produit devient alors :



Ainsi, à la fin de l'étape 2 la couche est un mélange de CIGS à large grains solide et de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  liquide. Un paramètre important lors de l'étape 2 est l'excès de cuivre atteint à ce point. Généralement, il est proche de  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])=1,1$  à  $1,2$ , (soit 10% à 20% d'excès). Un excès de Cu trop important peut limiter les performances du CIGS à cause d'une inter-diffusion trop prononcée entraînant une limitation du gradient de concentration en gallium. Une autre optimisation de ce procédé consiste à ajouter une étape de recuit sous Se en fin d'étape 2 pour améliorer la recristallisation sans enrichir davantage la couche en Cu. A l'inverse, un excès de Cu trop faible limitera la recristallisation [21]. Afin d'éliminer le  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  et d'avoir une composition finale du CIGS pauvre en cuivre, la troisième étape consiste à nouveau à évaporer In, Ga et Se à la même température de substrat qu'à l'étape 2 (figure 3.4d). Généralement, dans cette étape les éléments In et Ga sont évaporés à une vitesse légèrement inférieure à celle utilisée lors de l'étape 1. Cela permet d'obtenir une surface du CIGS moins rugueuse et un meilleur contrôle de la composition finale.

Le procédé 3 étapes permet de former une couche de CIGS avec un double gradient de Ga bénéfique (voir chapitre 2)[73]. En effet, l'In et le Ga ne se mélangent pas au Cu à la même vitesse. Comme ces deux éléments sont apportés à la première et à la dernière étape, leur concentration au milieu de la couche dépend de leur interdiffusion avec le cuivre. Il résulte de cette différence l'apparition de deux gradients du ratio  $x=[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ , avec les maximums de concentration en gallium situés aux extrémités. L'intensité du gradient de gallium peut être ajustée via le temps de recuit pendant la phase riche en cuivre de l'étape 2 (interdiffusion), ou encore par un ajustement de la température.

## Équipement

Afin de réaliser le dépôt du CIGS par coévaporation, un nouvel équipement dédié a été mis en place au début des travaux de thèse. Il s'agit d'une chambre de dépôt Alliance Concept EVA450 dont la configuration est schématisée dans la figure 3.5. La première partie des travaux de thèse a consisté à développer un procédé de dépôt de CIGS par coévaporation 3 étapes.

Les sources et la géométrie globale de l'équipement sont conçus pour pouvoir réaliser des dépôts de CIGS homogènes sur une surface de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ . L'évaporation est réalisée sous vide secondaire (vide limite d'environ  $7 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ , obtenu à l'aide d'une pompe

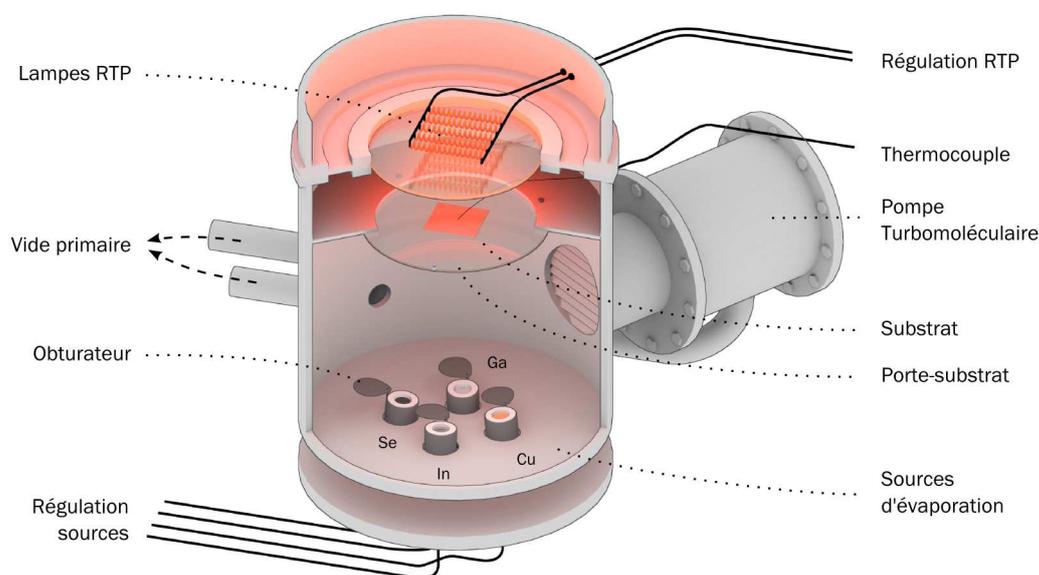


FIGURE 3.5 – Schéma de la chambre d'évaporation sous vide (Alliance Concept EVA450) utilisée pour le dépôt du CIGS.

turbo-moléculaire. L'échantillon est chauffé via un four à lampes RTP (Annealsys) placé en haut de la chambre et séparé de celle-ci par un hublot. Afin de contrôler la température du substrat, un thermocouple est placé en contact direct sur celui-ci. Les sources d'évaporation thermiques (RIBER) contiennent des creusets cylindriques en PBN remplis avec chaque élément (pureté 99.999%). Chacune d'elles est équipée d'un 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 respectivement de 280°C pour le Se, 1450°C pour le Cu, 1120°C pour l'In et 1170°C pour le Ga.

Afin de réaliser les études présentées dans cette thèse, il a été nécessaire de commencer par développer un procédé de base pour le dépôt de CIGS. Cette étude a été réalisée dans un premier temps sur verre sodocalcique, puis elle a été ajustée pour les substrats métalliques (thermique).

### Ligne de base : vitesses d'évaporation et dépôt de précurseur

La première étape du développement a consisté à évaluer les vitesses d'évaporation des sources. Une première étude a été réalisée sur l'indium afin d'évaluer l'ordre de grandeur de température à utiliser. Pour le sélénium, qui doit être apporté en excès, une température initiale de 300°C a été choisie. Du fait de son bas point de fusion, il est difficile de réaliser une étude spécifique sur la vitesse de dépôt du gallium. Ainsi, une température d'évaporation du même ordre que celle de l'indium a été arbitrairement choisie. Un procédé de départ a donc été établi afin d'optimiser le dépôt de la couche

précurseur  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ , qui correspond à la première étape du procédé 3 étapes. L'objectif a été dans un premier temps d'ajuster simultanément les températures d'évaporation de l'In et du Ga afin d'obtenir une couche d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  d'environ  $1\mu\text{m}$  après 20 minutes de dépôt à  $400^\circ\text{C}$ . Ensuite, la concentration en gallium (ratio  $x=[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ ) a été ajustée via la modification de la température de la source de Ga uniquement, afin d'obtenir une couche d' $(\text{In}_{1-x},\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  avec  $x=30\%$ .

### Du précurseur au CIGS : taux de Cu et détection endpoint

Une fois qu'une couche précurseur avec la bonne composition a été obtenue, il a été nécessaire de développer l'étape d'apport de cuivre et de recristallisation (étape 2). Ainsi, cette étape a été rajoutée au procédé, incluant une montée de la température du substrat à environ  $580^\circ\text{C}$  ainsi que l'évaporation du cuivre à une température initiale de  $1450^\circ\text{C}$  (déterminée par une étude de vitesse d'évaporation, comme pour l'indium). Le premier objectif de l'optimisation de cette étape est d'ajuster la vitesse d'évaporation du cuivre pour obtenir un CIGS stoechiométrique ( $y=[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])=1$ ) en environ 30 minutes. Les temps (20 minutes pour l'étape 1 et 30 minutes pour l'étape 2) ont été choisis pour avoir des vitesses de dépôt proches de l'état de l'art. D'un point de vue pratique, le dépôt doit être réalisé suffisamment rapidement pour que la réserve de la source de Se ne soit pas épuisée avant la fin du procédé.

Le contrôle de la composition en cuivre se fait in situ par la mesure de la température de l'échantillon. En effet, l'équilibre thermique qui dicte cette température dépend essentiellement de l'absorption du rayonnement du four à l'arrière du substrat et de l'émission de rayonnement par les deux faces de ce dernier. La conduction entre le substrat et le porte-substrat est négligeable (le porte-substrat est exposé au même rayonnement que l'échantillon, ce qui limite les gradients thermiques). Il en est de même pour les phénomènes convectifs (procédé sous vide). Lorsque la couche déposée est pauvre en cuivre ( $y<1$ ), son émissivité est quasi-constante. La figure 3.6 présente les différentes configurations thermiques par lesquelles passe l'échantillon lors des changements de composition, ainsi que les valeurs de températures mesurées correspondantes.

Comme expliqué précédemment, lorsque la composition devient riche en cuivre ( $y>1$ ), il y a apparition d'une phase  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  dont l'émissivité dans l'infrarouge est supérieure à celle du CIGS. Il en résulte une émission de chaleur par rayonnement plus importante sur la face de l'échantillon où le CIGS est déposé. Afin de détecter ce changement de comportement thermique, l'étape 2 du procédé est réalisée en appliquant une puissance constante à l'échantillon via les lampes RTP. Lorsque le changement d'émissivité se produit, il est ainsi possible de lire directement une baisse de température de l'échantillon due au changement induit dans la balance thermique [74]. En utilisant cette méthode de contrôle, le procédé a été optimisé afin d'obtenir un taux de cuivre de l'ordre de  $y=1.1$  à la fin de l'étape 2.

L'objectif de la dernière étape du procédé est d'appauvrir la couche en cuivre afin d'avoir un ratio de Cu final d'environ  $y=0.9$ . Dans cette phase, le contrôle de la composition se fait de la même manière que pour l'étape 2, via une mesure de transition thermique. En effet, lorsque la phase  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  est éliminée par apport d'In et de Ga,

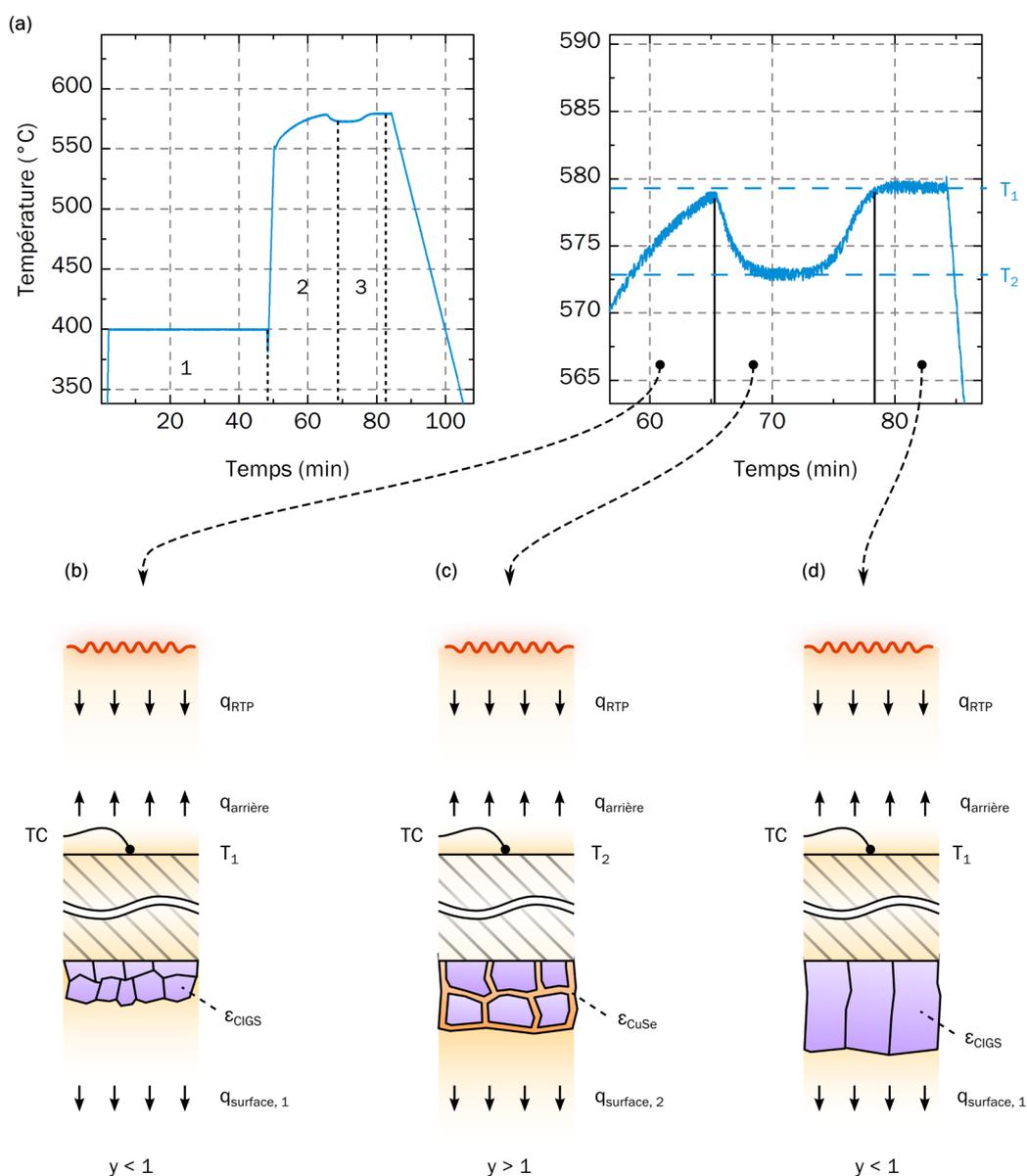


FIGURE 3.6 – a) Courbe thermique d'un procédé de dépôt de CIGS par coévaporation thermique en 3 étapes. Le graphe de droite est un agrandissement de la courbe au niveau des étapes 2 et 3, montrant l'apparition de la transition thermique. La température  $T_1$  correspond à l'équilibre thermique atteint en régime pauvre en Cu ( $y < 1$ ) et la température  $T_2$  correspond à l'équilibre quand la couche est riche en Cu ( $y > 1$ ). Les schémas de la partie inférieure représentent le bilan thermique, avec  $q_{\text{RTP}}$  le flux thermique provenant du four et absorbé dans le substrat,  $q_{\text{arrière}}$  le flux de chaleur émis à l'arrière du substrat et  $q_{\text{surface}}$  le flux émis par la couche déposée, b) pendant le début de l'étape 2, c) en configuration riche en Cu et d) en configuration pauvre en Cu pendant l'étape 3.  $\epsilon_{\text{CIGS}}$  et  $\epsilon_{\text{CuSe}}$  sont les émissivités respectives du CIGS et du  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

l'émissivité de la couche retrouve sa valeur initiale. Il en est de même pour la température mesurée par le thermocouple. Ainsi, une seconde transition thermique est observée lors du passage par la stoechiométrie, correspondant à la valeur  $y=1$ .

Afin d'avoir un procédé de base optimal, d'autres améliorations ont été ajoutées durant ces travaux préliminaires. Ainsi, une étape de recuit sous sélénium a été ajoutée après l'obtention de l'excès de cuivre de 10% , afin d'améliorer la recristallisation du CIGS sans apporter davantage de Cu. Ensuite, les flux d'évaporation d'In et de Ga ont été sensiblement réduits en étape 3 afin d'avoir un meilleur contrôle de la composition finale. La descente en température de l'échantillon après dépôt a été corrigée en accord avec les propositions de la littérature. Ainsi, dans notre procédé cette dernière consiste en une première descente à 300°C en 20 minutes sous flux de Se, suivie d'une descente jusqu'à la température ambiante à la même vitesse, sans apport de Se. Après développement du procédé de coévaporation, des dispositifs avec des rendements de l'ordre de 13% ont été obtenus sur substrats en verre sodocalcique.

### Substrats métalliques : adaptation thermique

Afin de réaliser les études sur substrats métalliques, le procédé de dépôt de CIGS par coévaporation précédemment mis en place a été modifié. Du point de vue du procédé, la principale différence entre les substrats métalliques et le verre est de nature thermique. En effet, les métaux conduisent mieux la chaleur que le verre. A l'inverse, un métal réfléchit davantage le rayonnement infrarouge provenant des lampes. Enfin, le verre est transparent au rayonnement des lampes et ce dernier est donc transmis directement aux couches présentes en face avant du substrat. La figure 3.7 montre les différences entre ces deux types de substrats.

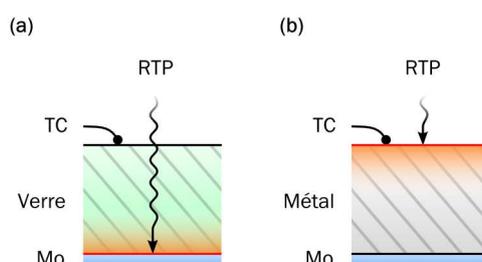


FIGURE 3.7 – Différences thermiques lors du dépôt de CIGS par procédé 3 étapes entre a) un substrat en verre et b) un substrat métallique. La ligne rouge indique le point de transfert de chaleur supposé maximal entre le rayonnement incident du four (représenté par les flèches ondulées) et l'échantillon.

Ainsi, dans le cas d'un substrat métallique, le thermocouple est en contact avec la zone de chauffe (face arrière du substrat). Il est donc nécessaire d'apporter moins de puissance pour obtenir une température donnée (lue sur le thermocouple). D'autre part, les transferts de chaleur entre la face de dépôt et l'arrière du substrat sont plus importants

dans le cas d'un métal, ce qui laisse supposer qu'il existe un écart moins important entre la température lue et la température réelle de la surface de dépôt. L'adaptation du procédé a donc concerné les étapes 2 et 3, durant lesquelles le four fonctionne en régulation de puissance et non de température, afin de détecter les transitions thermiques. La puissance appliquée a ainsi été réduite d'environ 10%. Afin de développer le procédé de base sur substrats métalliques, des plaques de Ti polies (5cm x 5cm, épaisseur 0.5 mm, pureté 99.6%, rugosité RMS 80 nm, Goodfellow) ont été utilisées comme substrats. Un contact arrière de 500 nm a été déposé suivant notre procédé standard (le même que pour les substrats en verre). Dans ce procédé, la couche de Mo est déposée en utilisant une densité de puissance de 2.2 W/cm<sup>2</sup>, une pression d'argon de 3 mTorr et un temps de dépôt de 40 minutes. Les cellules obtenues sur substrats Ti dans ces conditions constituent la ligne de base de ces travaux de thèse. Elles ont les caractéristiques photovoltaïques suivantes (comparées à une cellule sur verre) :

Caractéristique	Substrat SLG	Substrat Ti
V <sub>OC</sub> (mV)	567	457
J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	35	28.6
FF (%)	66	54
η (%)	13	8

TABLE 3.1 – Caractéristiques photovoltaïques de cellules CIGS obtenues avec le procédé de référence sur substrats verre (SLG) et Ti.

### 3.1.3 Couche tampon en CdS

La couche tampon en CdS de type n qui permet de former l'hétérojonction avec le CIGS est déposée par bain chimique (*Chemical Bath Deposition*, CBD). Cette méthode consiste à immerger l'échantillon dans une solution chauffée à 80°C pendant 11 min, sous agitation. La solution utilisée contient les composés suivants :

Composé	Formule	Rôle	Concentration
Acétate de cadmium	Cd(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Précurseur Cd (sel)	1.094 g/L
Thiourée	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Précurseur S	1.54 g/L
Ammoniaque	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Agent complexant	40 mL/L

TABLE 3.2 – Composés du bain chimique d'élaboration du CdS.

La réaction de formation du CdS est la suivante :



Avec ce procédé, une couche de CdS de type n d'environ 50 nm est déposée. Le dépôt par bain chimique permet d'avoir un bon recouvrement du CIGS par le CdS. Il résulte aussi une diffusion du cadmium dans la couche de CIGS et la formation d'une jonction

enterrée. Enfin, la présence d'ions  $\text{NH}_4^+$  permet d'avoir une gravure des oxydes natifs présents en surface du CIGS [4].

### 3.1.4 Contacts avant

Les couches de ZnO intrinsèque (50 nm) et ZnO:Al (450 nm) qui composent la couche fenêtre sont déposées par pulvérisation RF. Comme la pulvérisation DC, ce procédé consiste à bombarder une cible du matériau à déposer avec des ions générés dans un plasma. La différence principale est liée à l'utilisation d'une polarisation alternative des électrodes au lieu d'une polarisation continue. Cela permet de pulvériser des matériaux isolants, en empêchant l'accumulation de charges positives dans la cible. Pour déposer ces oxydes, une fraction de  $\text{O}_2$  est ajoutée dans le gaz (Ar) afin de contrôler la composition en oxygène du dépôt ainsi que des cibles. Le ZnO:Al est déposé en utilisant une cible de ZnO contenant 2% massiques d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La résistance surfacique de la couche de TCO (ZnO:Al/ZnO) est de l'ordre de  $25 \Omega/\square$ .

Les contacts avant ont été complétés par l'ajout de grilles composées d'une couche de Ni et d'une couche d'Al (l'épaisseur totale est de 500 nm). Ces grilles ont été déposées par évaporation (canon à électrons). Les motifs des grilles ont été obtenus en utilisant un masque de dépôt.

## 3.2 Caractérisation

Dans ces travaux, deux grandes familles de méthodes de caractérisation ont été utilisées. La première concerne les propriétés des matériaux étudiés. La seconde vise à analyser les caractéristiques des dispositifs photovoltaïques obtenus à partir de ces matériaux.

### 3.2.1 Matériaux

#### Morphologie

La morphologie des matériaux en couche mince (Mo, CIGS) a été principalement analysée par *Microscopie Electronique à Balayage* ou MEB. Un MEB est constitué d'une chambre sous vide dans laquelle est placé l'échantillon à analyser, reliée à un canon à électrons. Dans ce dernier, un filament chauffé et libère des électrons (émission thermoionique). L'émission d'électrons peut aussi être obtenue par effet de champ (*Field Effect Gun*, FEG). Ce faisceau électronique est ensuite focalisé par plusieurs jeux de lentilles magnétiques en direction de la surface de l'échantillon. Le balayage de la surface est réalisé par des déflecteurs (bobines de balayage) situés en sortie du canon à électrons.

Les électrons atteignent la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique de l'ordre de 30 keV. Cette énergie est suffisante pour extraire des électrons de la surface de l'échantillon par collision. Ils ressortent typiquement avec une énergie de quelques dizaines d'eV. Ces derniers (électrons secondaires) sont ensuite détectés et constituent le signal du microscope. Le signal des électrons secondaires, couplé au balayage du faisceau, permet d'observer la topographie (*contraste topographique*) de l'échantillon.

L'imagerie MEB permet d'étudier la morphologie de la surface des matériaux étudiés, ainsi que leur morphologie en coupe (fractométrie). La figure 3.8a montre une image MEB en coupe d'une cellule CIGS déposée sur verre. Dans le cas des substrats métalliques, ce type d'image est difficile à obtenir du fait du caractère ductile de ces matériaux empêchant une préparation par fracture. Ainsi, les images présentées dans ces travaux de thèse ont l'allure présentée en figure 3.8b. Ces échantillons sont légèrement inclinés et seule la surface de la couche de Mo est visible.

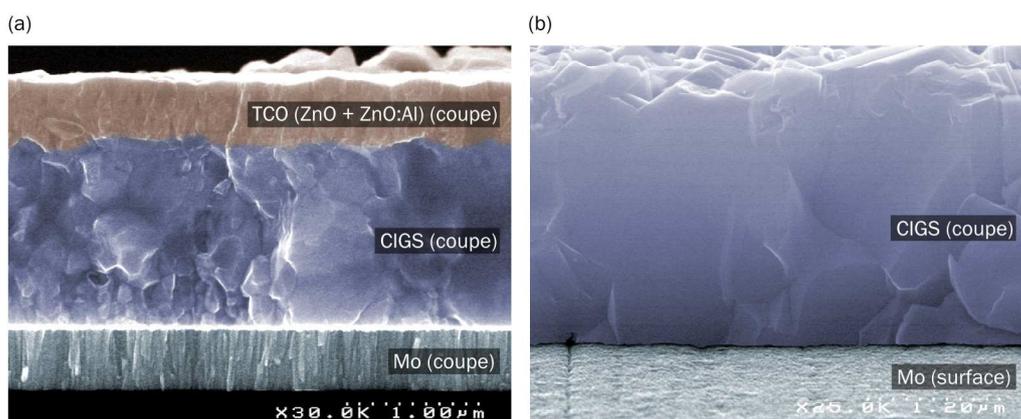


FIGURE 3.8 – a) Micrographie MEB (Hitachi S-4100) colorisée d'un empilement TCO/CIGS coévaporé/Mo déposé sur un substrat en verre. b) Micrographie MEB colorisée d'un empilement CIGS/Mo déposé sur un substrat en Ti, incliné par rapport au faisceau.

Plusieurs modèles de MEB ont été utilisés dans ces travaux. La caractérisation des couches de CIGS et de Mo a été réalisée avec un Hitachi S-4100. Afin d'analyser la morphologie des grains de Mo (grains colonnaires de diamètre inférieur à 100 nm), un MEB Zeiss LEO 1530 de plus haute résolution a été utilisé.

### Composition globale

La composition chimique est une propriété critique de la couche de CIGS. En effet, nous avons vu l'importance des taux de cuivre et de gallium sur les performances d'une cellule CIGS. Afin d'analyser la composition du CIGS, l'analyse EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) a été employée.

L'analyse EDX se fait dans un MEB. Lorsqu'un électron provenant du canon extrait un électron (*électron secondaire*) du nuage électronique d'un atome, un électron d'une autre couche (d'énergie supérieure) va prendre la place de ce dernier. Cette transition vers une couche inférieure en énergie s'accompagne de l'émission d'un photon X dont l'énergie est égale à la différence entre les deux couches. Ces énergies dépendent des couches électroniques qui interviennent, ainsi que de l'élément chimique. La raie d'émission principale est la  $K\alpha$  qui correspond à la transition d'un électron de la couche L vers la couche K.

L'énergie correspondante est de l'ordre de plusieurs keV. Il en résulte que chaque élément chimique, soumis au faisceau d'électrons d'un MEB, émettra un rayonnement X à des énergies correspondant à ses propres transitions électroniques.

La mesure EDX consiste à analyser le rayonnement X émis par l'échantillon dans un MEB afin d'identifier et de quantifier si possible les éléments le constituant. Cette mesure se fait via un analyseur EDX situé dans la colonne du canon à électrons (mesure simultanée pour toutes les énergies). La profondeur d'analyse dépend de l'énergie des électrons incidents et il est donc nécessaire de maximiser cette dernière (via la tension d'accélération) si l'échantillon n'est pas homogène. C'est le cas du CIGS coévaporé qui présente des gradients de Ga. Ainsi, les échantillons de CIGS ont été analysés avec la tension maximale possible dans notre équipement, soit 30 kV. L'analyse EDX a été réalisée dans un MEB Philips XL-30.

### Composition locale

Dans ces travaux de thèse, l'incorporation de sodium, ainsi que la diffusion des impuretés du substrat vers le CIGS ont été étudiés. Afin de caractériser la diffusion de ces éléments, l'analyse SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) a été employée. Cette dernière permet d'obtenir les profils de concentration des différents éléments d'une couche mince. De plus, elle possède une haute sensibilité (de l'ordre du ppm), ce qui est particulièrement adapté à l'étude des impuretés.

L'analyse par SIMS se fait sous vide secondaire ( $1 \times 10^{-6}$  mbar). Elle consiste à bombarder la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions (dans le cas présent, des ions  $\text{Cs}^+$ ). Cela a pour effet d'extraire les éléments de la surface sous forme d'ions (*ions secondaires*). Ce flux d'ions secondaires est ensuite analysé par un spectromètre de masse permettant d'identifier les différents éléments. Ainsi, un signal est obtenu pour chaque élément analysé, dont l'intensité est proportionnelle à sa concentration. Le bombardement ionique permet de graver la surface de l'échantillon progressivement et d'obtenir un profil de concentration dans l'épaisseur de celui-ci (SIMS dynamique).

Sans étalonnage, la mesure par SIMS n'est que semi-quantitative (seule la comparaison entre échantillons est possible). Dans le cas des éléments Na et Fe, un étalonnage a été réalisé par implantation ionique dans une matrice CIGS pure afin d'obtenir des valeurs quantitatives de leurs concentrations. Cela permet de situer nos résultats par rapport à l'état de l'art.

### Structure cristalline

Les propriétés cristallines des matériaux ont été étudiées par diffraction de rayons X (DRX). Cette technique est basée sur la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.5)$$

avec  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X diffractés par les plans cristallins,  $\lambda$  leur longueur d'onde,  $d$  la distance interplanaire et  $n$  l'ordre. La DRX permet de connaître l'orientation cristalline préférentielle des couches minces en comparant les intensités

des pics de diffraction correspondant aux différentes orientations (plans parallèles à la surface).

Afin d'analyser l'orientation des plans parallèles à la surface de l'échantillon, les mesures ont été réalisées en mode  $\theta$ - $2\theta$  dans un goniomètre Bruker D8. Ce mode consiste à incliner le détecteur de  $2\theta$  et l'échantillon de  $\theta$  par rapport au faisceau incident. La figure 3.9a présente la configuration correspondante.

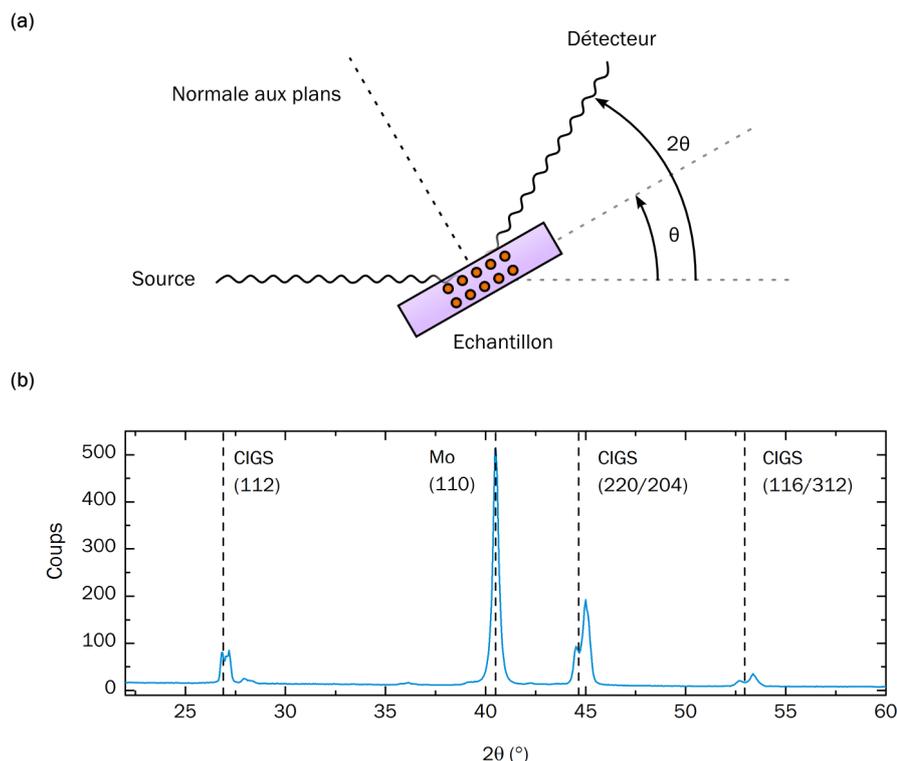


FIGURE 3.9 – a) Configuration de mesure par DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$ . b) Diagramme DRX d'une couche de CIGS déposée par coévaporation sur un substrat verre avec un contact arrière en Mo.

La figure 3.9b montre un diagramme DRX typique d'une couche de CIGS déposée sur un substrat en verre sodocalcique (SLG) recouvert d'un contact arrière en Mo. On peut y voir les principaux pics de diffraction du CIGS ((112), (220/204) et (116/312)), ainsi que le pic de diffraction principal du Mo (110). L'analyse de la largeur à mi-hauteur des pics (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) permet en outre d'obtenir une information sur la taille des cristallites (via la formule de Scherrer [75]) et sur la présence de micro-contraintes. Cet aspect sera davantage décrit dans l'étude des contacts arrière au chapitre 4. Afin d'extraire les paramètres (FWHM, position) des pics de diffraction, ces derniers ont été analysés avec le logiciel Bruker TOPAS en utilisant une fonction de type Voigt (convolution de pics Gaussiens et Lorentziens).

### Contraintes résiduelles

L'étude des contraintes résiduelles après dépôt des couches minces a été réalisée par deux méthodes. La première est l'analyse de courbure par profilomètre. Elle consiste à mesurer le rayon de courbure du substrat avant et après dépôt du matériau en couches minces. Il est possible d'estimer les contraintes résiduelles à partir de la formule suivante [76] :

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_{\text{sub}}}{(1 - \nu_{\text{sub}})} \frac{t_{\text{sub}}^2}{t_{\text{film}}} \left( \frac{1}{R_{\text{ap}}} - \frac{1}{R_{\text{av}}} \right) \quad (3.6)$$

avec  $\sigma$  les contraintes résiduelles,  $E_{\text{sub}}$ ,  $\nu_{\text{sub}}$  et  $t_{\text{sub}}$  le module d'Young, le coefficient de Poisson et l'épaisseur du substrat respectivement,  $t_{\text{film}}$  l'épaisseur de la couche mince, et  $R_{\text{ap}}$  et  $R_{\text{av}}$  les rayons de courbure de l'échantillon après et avant dépôt de la couche mince. Les mesures ont été réalisées avec un profilomètre à stylet Dektak 8 (Veeco).

Les contraintes ont aussi été déterminées en utilisant une méthode basée sur la DRX, appelée  $\sin^2(\psi)$ . Elle permet d'obtenir le tenseur des déformations du matériau à partir de mesures de diffraction réalisées à plusieurs angles  $\psi$ . En effet, la position (en angle  $\theta$ ) d'un pic de diffraction correspond à une valeur de la distance interplanaire  $d$  dans le cristal. Si le réseau cristallin est déformé par la présence de contraintes, la distance  $d$  sera affectée. Il en résulte un décalage du pic de diffraction par rapport à la valeur théorique (sans déformation). La mesure de la position du pic de diffraction d'un ensemble de plans cristallins  $[hkl]$  permet donc d'obtenir une valeur de déformation  $\varepsilon^{hkl}$  dans la direction orthogonale à ces plans. La figure 3.10 présente le référentiel utilisé pour définir le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  sur une couche mince, avec les angles d'Euler  $\psi$  et  $\phi$ .

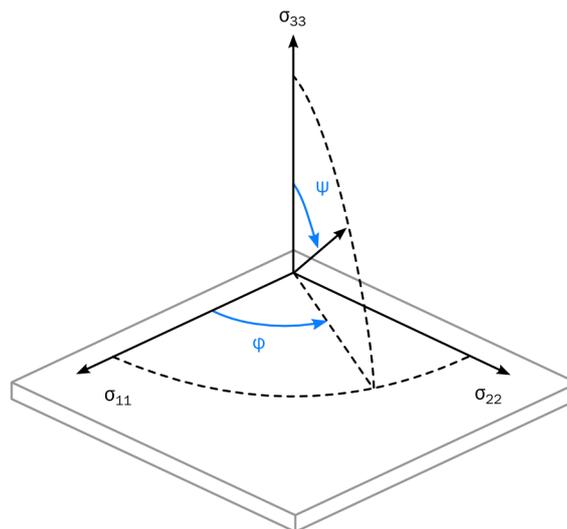


FIGURE 3.10 – Référentiel utilisé pour définir le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  dans une couche mince, avec les angles d'Euler  $\psi$  et  $\phi$ . Adapté de [77].

Une couche mince étant une structure ouverte, on peut considérer que  $\sigma_{i3} = \sigma_{3i} = 0$ . Pour des plans  $[hkl]$ , le tenseur des déformations  $\varepsilon_{\phi,\psi}^{hkl}$  peut être exprimé par :

$$\varepsilon_{\phi,\psi}^{hkl} = \frac{d_{\phi,\psi}^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} = S_1^{hkl}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{\phi}\sin^2\psi \quad (3.7)$$

avec

$$\sigma_{\phi} = \sigma_{11}\cos^2(\phi) + \sigma_{12}\sin(2\phi) + \sigma_{22}\sin^2(\phi) \quad (3.8)$$

où  $d_0^{hkl}$  est la distance interplanaire sans déformation et  $S_1^{hkl}$ ,  $S_2^{hkl}$  les constantes élastiques dans la direction  $(hkl)$ . Ainsi, il existe une relation linéaire entre  $\varepsilon_{\phi,\psi}^{hkl}$  et  $\sin^2(\psi)$ . La méthode consiste donc à effectuer des mesures de diffraction pour différentes valeurs de  $\psi$ , et d'effectuer une régression linéaire de  $\varepsilon_{\phi,\psi}^{hkl}$  ( $\sin^2\psi$ ) afin de déterminer les valeurs de  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$ , connaissant le tenseur des modules élastiques du matériau étudié.

### Masse volumique

La masse volumique du contact arrière a été évaluée en utilisant une méthode de pesée. Pour ce faire, un masque a été placé sur des substrats en verre avant de réaliser le dépôt de Mo. Les substrats en verre ont été utilisés car ils sont peu rugueux et ils permettent donc une mesure d'épaisseur au profilomètre. La figure 3.11 est une illustration du dépôt de Mo avec masque.

L'utilisation du masque permet de contrôler la surface  $S$  de dépôt, et donc son volume (connaissant l'épaisseur). La masse de la couche a été obtenue par pesée. La masse volumique a ainsi pu être calculée :

$$\rho = \frac{m_f - m_i}{S \cdot t} \quad (3.9)$$

avec  $m_f$  et  $m_i$  les masses après et avant dépôt,  $S$  la surface de dépôt et  $t$  l'épaisseur de la couche déposée.

### Résistance électrique

La résistance des contacts arrière a été mesurée par une méthode *4 pointes*. Cette dernière consiste à mettre la couche mince en contact avec 4 pointes métalliques alignées. La figure 3.12 illustre le principe de mesure, ainsi que les différentes dimensions ( $W$ ,  $L$  et  $t$ ) de la couche mince. Les deux pointes extérieures injectent un courant dans la couche à analyser. La tension générée (loi d'Ohm) entre les deux connecteurs centraux est alors mesurée. Cela permet de mesurer la valeur de la résistance ( $R = V/I$ ) de la couche en limitant la contribution des résistances de contact et de fil à l'impédance mesurée.

Dans les études de couches minces, la *résistance surfacique*  $R_s$  est utilisée comme mesure de résistance. Dans le cas où  $W$  et  $L$  sont très grands devant  $a$ , elle vaut [78] :

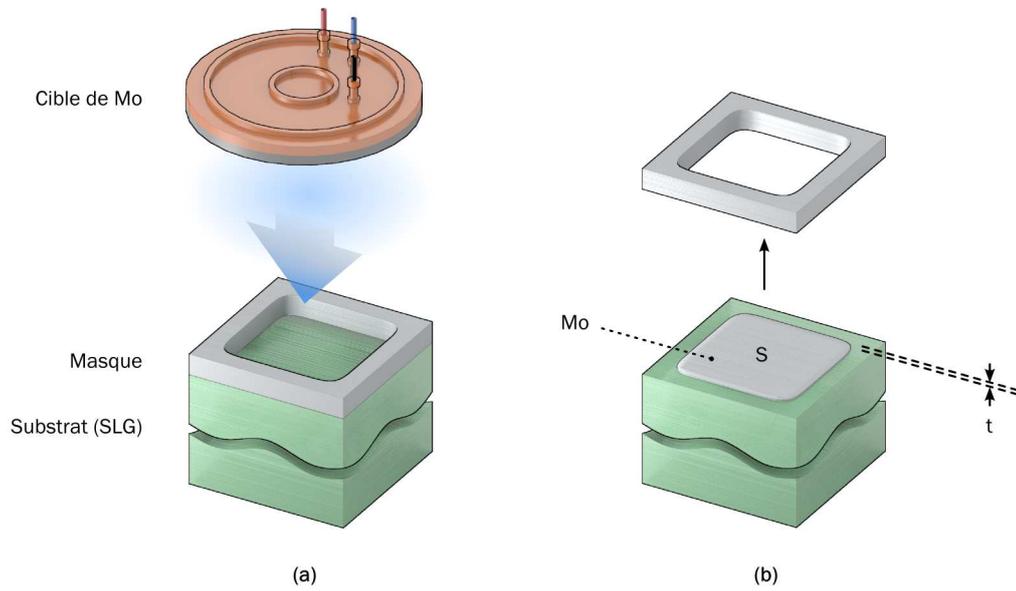


FIGURE 3.11 – a) Dépôt d'une couche mince de Mo par PVD avec un masque. b) Couche déposée après retrait du masque, de surface  $S$  et d'épaisseur  $t$ .

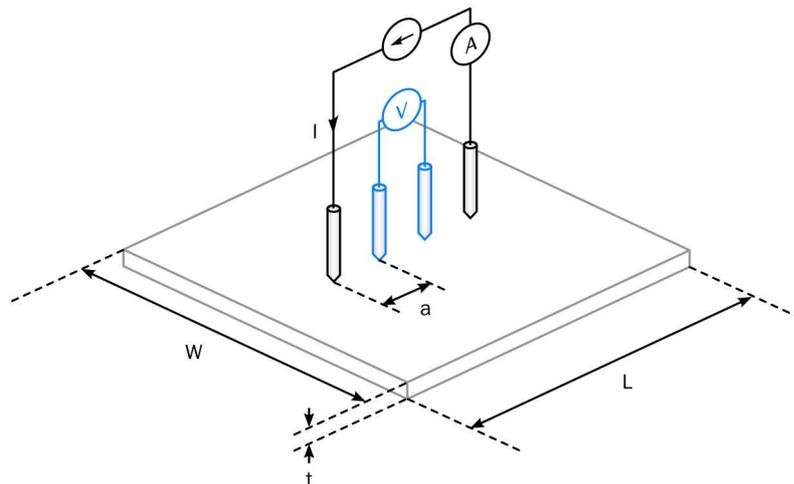


FIGURE 3.12 – Schéma de la mesure de résistance d'une couche mince par un dispositif 4 pointes.  $a$  est la distance entre sondes.

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4.532 \frac{V}{I} \quad (3.10)$$

Il est donc possible de remonter à la résistivité (valeur intensive) de la couche à partir de la résistance surfacique et de l'épaisseur de la couche.

### Autres méthodes

La réflexion optique totale des couches minces a été mesurée en utilisant un spectrophotomètre équipé d'une sphère d'intégration. Cette dernière, dans laquelle l'échantillon est placé, permet de mesurer la totalité rayonnement réfléchi par celui-ci, incluant la composante spéculaire et la composante diffuse.

### 3.2.2 Dispositifs photovoltaïques

Les cellules solaires réalisées ont pu être caractérisées par plusieurs techniques. Ces dernières permettent non seulement d'évaluer les performances du dispositif, mais aussi d'obtenir des informations sur le matériau absorbeur (densité de porteurs par exemple).

#### Mesures I(V) sous éclairement

La méthode de référence pour mesurer les performances d'une cellule solaire est la mesure I(V) sous éclairement. Ces mesures ont été réalisées dans un banc Spectranova équipé d'un simulateur solaire RST1600. Cette méthode consiste à mesurer le courant fourni par la cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes, en soumettant celle-ci à un éclairement simulant le rayonnement solaire. Le courant généré par la cellule est proportionnel à la surface de celle-ci. Afin de travailler avec des valeurs indépendantes de la surface  $S$  de la cellule, la grandeur utilisée est la densité de courant  $J = I/S$ , exprimée en  $A/cm^2$ . La figure 3.13 présente une courbe  $J(V)$  mesurée à partir d'une cellule CIGS sur verre SLG.

Dans l'approximation la plus simple, une cellule solaire est modélisée par une diode (jonction p-n) en parallèle avec une source de courant (courant photogénéré). La courbe obtenue dans une mesure  $J(V)$  sous éclairement est donc la somme des contributions correspondant à ces deux composants, pour chaque valeur de tension. Ce modèle est schématisé dans la figure 3.14.

Il en résulte une courbe de diode (équation de Shockley, voir Chapitre 2) décalée en ordonnée de  $J_{sc}$ , le courant électrique photogénéré.  $J_{sc}$  est aussi appelé courant en court-circuit (0V) (*Short-circuit Current*). Dans la figure 3.13, les valeurs de courant sont inversées (courbe décroissante) afin d'afficher des valeurs de courant photogénéré positives. La mesure  $J(V)$  sous éclairement permet d'extraire une autre grandeur, le  $V_{oc}$  ou tension en circuit ouvert (*Open-circuit Voltage*). Le  $V_{oc}$  est la tension maximale que peut délivrer la cellule solaire (voir Chapitre 2 pour une description détaillée). A partir d'une courbe  $J(V)$ , la densité de puissance  $P = J \cdot V$  de la cellule peut être calculée pour chaque tension appliquée. Elle est représentée en pointillés dans la figure 3.13. Elle

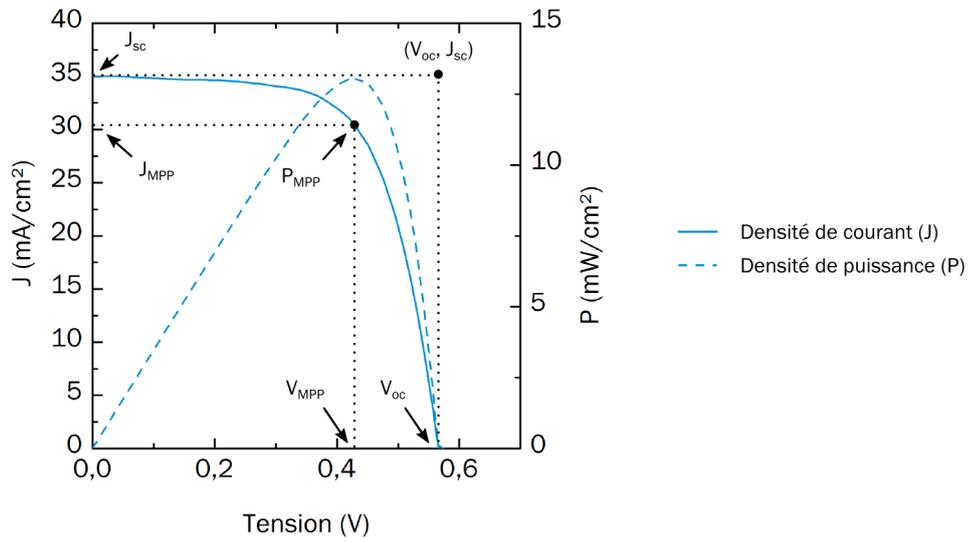


FIGURE 3.13 – Courbes  $J(V)$  (trait plein) et  $P(V)$  (pointillés) tirées d'une mesure  $I(V)$  sous éclairage (AM1.5G) d'une cellule à base de CIGS coévoaporé sur verre SLG.

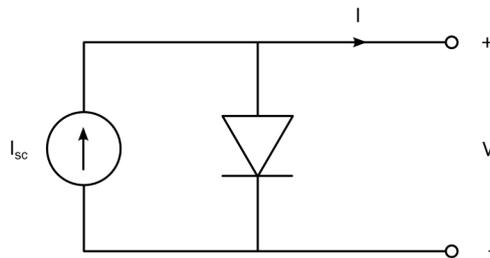


FIGURE 3.14 – Modèle électrique idéal d'une cellule photovoltaïque. D'après [4].

se passe par un unique maximum (*Maximum Power Point*, MPP),  $P_{MPP} = J_{MPP} V_{MPP}$ . On peut voir sur la courbe que  $J_{MPP} < J_{sc}$  et  $V_{MPP} < V_{oc}$ . Cette différence est en partie due aux mécanismes de pertes présents au sein du dispositif. Le rapport entre  $P_{MPP}$  et  $J_{sc} \cdot V_{oc}$  est appelé facteur de forme (*Fill Factor*, FF) et vaut donc :

$$FF = \frac{J_{MPP} V_{MPP}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (3.11)$$

Le rendement  $\eta$  d'une cellule solaire est le rapport entre la puissance maximale qu'elle peut délivrer  $P_{MPP}$  et la puissance incidente du rayonnement solaire  $P_{incidente}$ . Les paramètres extraits d'une mesure  $J(V)$  permettent donc de déterminer le rendement d'une cellule, égal à :

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{incidente}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{incidente}} \quad (3.12)$$

Le facteur de forme dépend de différents mécanismes de pertes dans la cellule. En plus des recombinaisons, les pertes sont aussi dues aux phénomènes de *résistances parasites*. La figure 3.15a montre le circuit électrique équivalent à une cellule solaire avec ces effets parasites. L'expression du courant sous éclairnement devient dans ce cas :

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \frac{qV - qJR_s}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{V - R_s J}{R_{sh}} - J_{ph} \quad (3.13)$$

Premièrement, les différentes interfaces et couches du dispositif (notamment le contact arrière et la couche fenêtre) possèdent une résistance. La somme de ces contributions se manifeste électriquement par une résistance en série  $R_s$ . La résistance série influe essentiellement sur la pente de la courbe  $J(V)$  autour du  $V_{oc}$ . La figure 3.15b montre des courbes  $J(V)$  sous éclairnement (théoriques) pour différentes valeurs de  $R_s$ . Dans le cas des cellules CIGS de bonne qualité,  $R_s$  vaut généralement quelques dixièmes d' $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Une augmentation de l'ordre de l' $\Omega \cdot \text{cm}^2$  de cette résistance peut avoir des effets significatifs sur le facteur de forme.

Les court-circuits constituent le second effet parasite pris en compte dans ce modèle. Ils peuvent provenir de défauts de recouvrement du contact arrière par le CIGS (court-circuit CdS-Mo) et plus généralement de problèmes d'adhésion de certaines couches. Ils sont modélisés par une conductance en parallèle avec la diode. Communément, c'est l'inverse de cette dernière qui est utilisé dans l'analyse des dispositifs photovoltaïques, c'est-à-dire la résistance parallèle  $R_{sh}$  (*Shunt Resistance*). À l'inverse de la résistance en série, celle-ci doit donc être la plus élevée possible. La figure 3.15 montre des courbes  $J(V)$  théoriques d'une cellule solaire avec différentes valeurs de résistance parallèle. Lorsque  $R_{sh}$  est de l'ordre du  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  et plus, son effet sur le facteur de forme est limité. Cependant, à des ordres de grandeurs inférieurs au  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , l'effet des court-circuits peut fortement influencer les performances de la cellule.

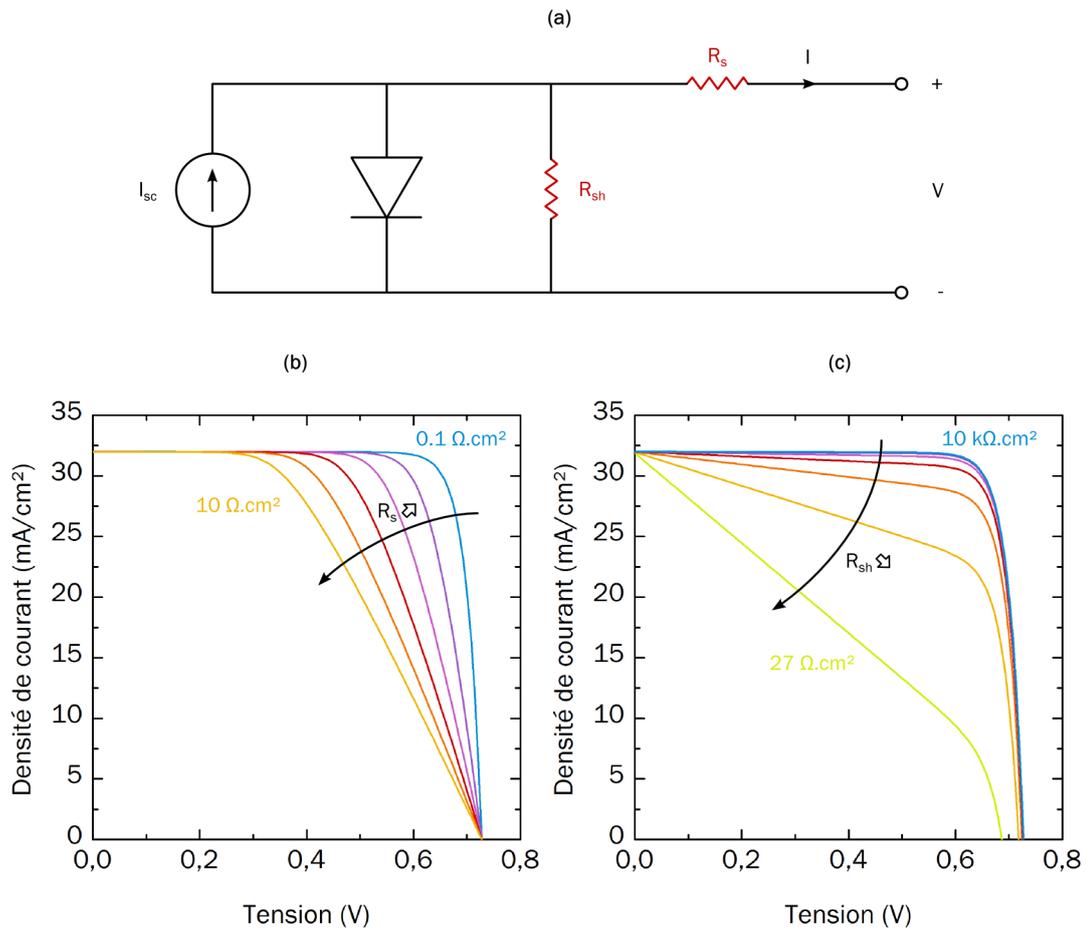


FIGURE 3.15 – a) Modèle électrique d’une cellule photovoltaïque incluant les résistances parasites  $R_s$  et  $R_{sh}$ . b) Courbes  $J(V)$  théoriques d’une cellule solaire avec différentes valeurs de résistance série. c) Courbes  $J(V)$  théoriques d’une cellule solaire avec différentes valeurs de résistance parallèle.

### Mesures $J(V)$ sous obscurité

Les mesures  $I(V)$  sous obscurité permettent d'extraire les paramètres de la diode (le courant de saturation  $J_0$  et le facteur d'idéalité  $n$ ), ainsi que les valeurs des résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$ . La figure 3.16 présente une courbe  $J(V)$  mesurée sous obscurité sur une cellule CIGS.

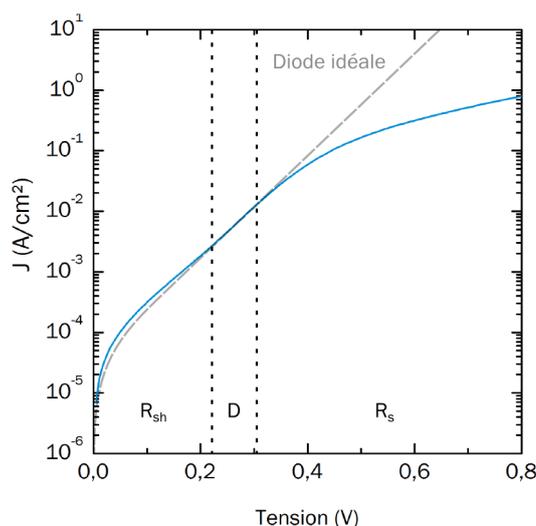


FIGURE 3.16 – Courbe  $J(V)$  sous obscurité d'une cellule CIGS en échelle semi-log. La courbe en pointillés gris représente le même dispositif sans les résistances parasites (loi de Shockley). Les pointillés noirs verticaux délimitent les domaines dominés par les différents composants : court-circuits ( $R_{sh}$ ), diode (D) et résistance série ( $R_s$ ).

La méthode d'extraction des paramètres la plus simple est d'effectuer une interpolation de chaque domaine de la courbe. La résistance parallèle peut ainsi être extraite en effectuant une régression linéaire de la courbe autour de 0V. La résistance série est obtenue avec une régression linéaire aux grandes valeurs de tensions. Enfin, les paramètres de diode ( $J_0$  et  $n$ ) sont obtenus par interpolation de la partie exponentielle (linéaire en échelle semi-log) de la courbe en utilisant la loi de Shockley. D'autres méthodes plus précises peuvent aussi être utilisées afin d'extraire les paramètres de diode à partir d'une courbe  $J(V)$  sous obscurité [79]. Les mesures  $I(V)$  sous obscurité ont été réalisées avec un source-mètre Keithley 2601A.

### Mesures $C(V)$

Les mesures de capacité-tension ( $C(V)$ , ou encore mesures d'admittance) permettent de déterminer la densité de porteurs libres dans le CIGS, ainsi que la longueur de la zone de déplétion. Le principe est de mesurer la capacité de la diode à différentes valeurs de tension appliquées, ce qui a pour effet de faire varier la longueur de la zone de déplétion

$W$ . Pour chaque mesure, la tension appliquée oscille avec une amplitude (*level*) et une fréquence donnée afin de charger et décharger les différents états dans l'absorbeur. La densité de porteurs peut être exprimée en fonction de la capacité de la manière suivante [79] :

$$N = C^3 \left[ q \varepsilon \frac{dC}{dV} \right]^{-1} \quad (3.14)$$

avec  $C$  la capacité mesurée,  $\varepsilon$  la permittivité électrique du matériau absorbeur et  $V$  la tension appliquée. De plus, la longueur de la zone de déplétion pour une tension donnée vaut :

$$W = \frac{\varepsilon}{C} \quad (3.15)$$

Cette méthode de mesure a donc été utilisée afin de déterminer le profil de dopage du CIGS dans les cellules étudiées. Les mesures  $C(V)$  ont été réalisées dans l'obscurité à température ambiante, avec un Agilent E4981A.



## Chapitre 4

# Contacts arrières en bicouches Mo/Mo

### Sommaire

---

<b>4.1 Introduction</b> . . . . .	<b>65</b>
<b>4.2 Procédure expérimentale</b> . . . . .	<b>66</b>
4.2.1 Contacts arrières en Mo . . . . .	66
4.2.2 CIGS et cellules solaires . . . . .	67
<b>4.3 Résultats</b> . . . . .	<b>68</b>
4.3.1 Monocouches [Mo-A] . . . . .	68
4.3.2 Bicouches [Mo-B/Mo-A] . . . . .	71
4.3.3 Couches de CIGS . . . . .	77
4.3.4 Cellules solaires . . . . .	85
<b>4.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>98</b>

---

### 4.1 Introduction

L'objectif de ces travaux de thèse est de développer un contact arrière en bicouches de Mo pour cellules CIGS sur substrats métalliques. Ce dernier doit permettre d'obtenir des rendements comparables aux cellules sur verre SLG.

Les propriétés des couches de Mo déposées par pulvérisation cathodique peuvent être modifiées sur une large gamme en changeant certains paramètres de dépôt [80]. Ainsi, des structures en multicouches de Mo peuvent être obtenues en utilisant successivement différents paramètres pendant le dépôt. Cela permet de combiner des propriétés antagonistes au sein d'un même contact arrière. Par exemple, il est possible d'adapter indépendamment les propriétés du contact arrière à ses deux interfaces (avec le substrat et le CIGS). À ce jour, plusieurs groupes de recherche utilisent des multicouches de Mo comme contact arrière pour le CIGS, autant sur substrats en verre SLG [54][77] que sur substrats métalliques [53][63][45]. Dans le cas le plus simple, ces structures sont des

bicouches composés d'une couche inférieure poreuse avec une bonne adhésion, et d'une couche supérieure dense avec une bonne conductivité électrique.

Jusqu'à maintenant, certains aspects propres à l'élaboration de bicouches de Mo n'ont pas été publiés. Premièrement, les différences de propriétés optiques et électriques entre les monocouches et les bicouches de Mo n'ont pas été directement observées. De plus, l'influence des propriétés d'une couche sur la croissance des couches supérieures, ainsi que sur les propriétés globales du contact arrière, du CIGS et de la cellule solaire n'a été que peu étudiée.

Cette première étude a pour but de développer les différents aspects évoqués ci-dessus, dans le cadre de la fabrication de cellules CIGS sur substrats en titane. Le Ti a été choisi car c'est un métal léger et résistant mécaniquement et chimiquement. De plus, il possède un coefficient de dilatation thermique compatible avec le CIGS [50], ainsi qu'une bonne tenue en température. Enfin, il ne contient que très peu d'impuretés néfastes pour les propriétés électroniques du CIGS. Le remplacement du Ti par de l'acier inoxydable a aussi été étudié. Ce dernier a pour avantage d'être beaucoup moins coûteux que le Ti et il est donc plus propice à la fabrication de modules photovoltaïques compétitifs d'un point de vue économique. Son inconvénient principal est qu'il est constitué à plus de 80% de Fe. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, cet élément dégrade les propriétés électroniques du CIGS. Ainsi, les contacts arrière en Mo sur Ti et acier ont été comparés du point de vue de la diffusion des impuretés et des performances photovoltaïques.

## 4.2 Procédure expérimentale

### 4.2.1 Contacts arrières en Mo

Des plaques carrées (5 cm x 5 cm) de Ti (Goodfellow, pureté 99.6%) polies (rugosité RMS : 80 nm) d'une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$  ont été utilisées comme substrats. Dans des buts de caractérisation, des substrats en verre sodocalcique (épaisseur 1 mm, rugosité < 1 nm) ont été utilisés simultanément. Enfin, des substrats en acier inoxydable AISI 430 d'une épaisseur de 150  $\mu\text{m}$  (rugosité RMS : 280 nm) ont été utilisés en comparaison avec le Ti. Sur ces derniers, une couche d'adhésion en Ti de 200 nm d'épaisseur a dû être rajoutée, sans laquelle aucune cellule fonctionnelle n'a pu être obtenue. La capacité du Ti à jouer un rôle de barrière à la diffusion du fer est limitée, comme démontré dans les travaux de Blösch *et al.* [63].

Les bicouches de Mo ont été déposées par pulvérisation cathodique DC sous plasma d'Ar (voir chapitre 3). Le contrôle de la pression de dépôt a été réalisé via l'ouverture de la vanne de laminage. La première couche de Mo, notée "Mo-A", d'une épaisseur de 430 nm, a été déposée en utilisant une pression  $P_A$  allant de 2 mTorr à 30 mTorr. La seconde couche, d'une épaisseur de 100 nm et notée "Mo-B", a été déposée à une pression constante  $P_B = 1$  mTorr pour tous les échantillons. La figure 4.1 résume la structure des échantillons réalisés sur substrats en Ti. Toutes les couches de Mo ont été déposées en utilisant une densité de puissance de 2.2 W/cm<sup>2</sup>. Les dépôts ont été réalisés en mode dynamique, qui consiste à faire passer les porte-substrats suivant un mouvement

circulaire périodique à une vitesse constante de  $4 \text{ min}^{-1}$ . La distance entre le substrat et la cible de pulvérisation est de 76 mm.

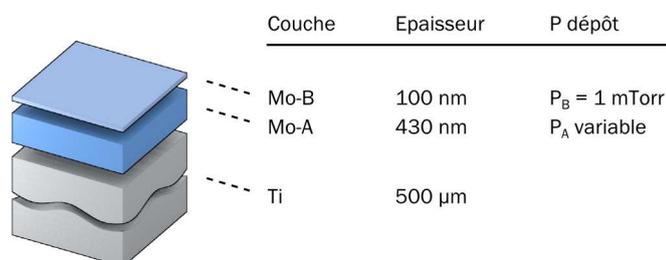


FIGURE 4.1 – Structure des échantillons réalisés avant dépôt de CIGS. P est la pression de dépôt pour chaque couche de Mo.

Les monocouches [Mo-A] et bicouches [Mo-B/Mo-A] ont été caractérisées en utilisant plusieurs techniques décrites dans le chapitre 3. L'épaisseur a été mesurée avec un profilomètre à stylet Dektak 8 (Veeco). Le Ti étant un matériau conducteur, la résistance de couche des contacts arrière a été déterminée sur des substrats en verre SLG. Bien que cette étude concerne le développement de contacts arrières pour substrats métalliques, la mesure de la résistance des monocouches et bicouches de Mo sur verre présente deux intérêts. Premièrement, cela fournit une information supplémentaire sur les caractéristiques du matériau, ce qui permet de mieux comprendre les effets des conditions de dépôt. Deuxièmement, afin de développer des modules par interconnection monolithique sur substrats métalliques par exemple, une couche isolante électriquement doit être ajoutée sous le contact arrière afin de permettre la séparation des cellules (gravure P1, voir chapitre 1). Dans ce cas, la résistance du Mo devient une propriété critique. La densité, la réflexion optique totale, la morphologie, les contraintes résiduelles ainsi que les propriétés cristallines des couches de Mo (DRX) ont aussi été analysées. Concernant l'analyse par DRX, cette dernière a été réalisée sur des couches de Mo déposées sur verre SLG, car les plans (101) du Ti diffractent aux mêmes angles que les plans principaux (110) du Mo. De même, l'analyse de la morphologie en coupe des couches de Mo (MEB) a dû être réalisée sur verre SLG, car la ductilité du Ti ne permet pas d'obtenir une fracture nette des couches déposées (clivage impossible). Cependant, les images MEB de la surface des couches de Mo se sont avérées identiques sur substrats SLG et Ti pour tous les échantillons. Cela suggère que les vues en coupe obtenues sur substrats SLG donnent une estimation acceptable de la morphologie sur substrats Ti.

#### 4.2.2 CIGS et cellules solaires

Des couches de CIGS ont été déposées sur les contacts arrière en utilisant notre procédé standard par co-évaporation 3 étapes. La température maximale atteinte lors du procédé est de  $580^\circ\text{C}$ . Afin d'éviter les fluctuations de procédé entre dépôts, chaque couche de CIGS a été déposée simultanément sur 4 échantillons de  $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ . L'équipement

utilisé permet en effet de réaliser des dépôts de CIGS sur une surface de 10 cm x 10 cm. La morphologie des couches de CIGS a été analysée au MEB et leurs propriétés cristallines ont été déterminées par DRX. La diffusion des impuretés provenant du substrat a été étudiée en utilisant des mesures SIMS. La composition du CIGS a été mesurée par EDX. Afin de compléter les cellules solaires, le CIGS a été recouvert d'une couche de CdS par bain chimique, de couches de ZnO et ZnO :Al par pulvérisation RF et de grilles de contact avant Al/Ni par évaporation. Les détails de ces procédés sont décrits dans le chapitre 3. Enfin, 9 cellules de surface 1 cm<sup>2</sup> ont été isolées sur chaque échantillon. Ces dernières ont ensuite été caractérisés par des mesures J(V) sous éclairement AM1.5G et sous obscurité.

## 4.3 Résultats

### 4.3.1 Monocouches [Mo-A]

Afin de caractériser notre procédé de dépôt par pulvérisation DC, les monocouches [Mo-A] d'une épaisseur de 430 nm ont d'abord été étudiées en fonction de la pression d'argon  $P_A$ , sur substrats Ti et SLG.

#### Masse volumique et contraintes

La figure 4.2a montre la variation de masse volumique en fonction de  $P_A$ . À basse pression (1-2 mTorr), la masse volumique de la couche déposée est proche de celle du Mo massif, puis elle décroît quand  $P_A$  augmente. À 30 mTorr, elle est inférieure à 60% de la valeur du Mo massif. Une plus forte pression mène donc à la formation d'une couche moins dense, ce qui est en accord avec des études précédentes dans la littérature [80][66].

Les contraintes résiduelles constituent une autre caractéristique importante des couches de Mo utilisées en tant que contacts arrières. Ces dernières sont en partie déterminantes pour l'adhésion du Mo sur le substrat [54]. La figure 4.2b donne les valeurs des contraintes résiduelles dans le plan de la couche en fonction de la pression de dépôt  $P_A$ , pour des monocouches [Mo-A] déposés sur substrats Ti et verre SLG. Les valeurs obtenues par la méthode du rayon de courbure et par DRX ( $\sin^2\psi$ ) sont comparées et concordent relativement bien. À 2 mTorr, les contraintes sont en traction (positives) et supérieures sur verre (600-700 MPa) que sur Ti (500 MPa). À de plus hautes pressions, les valeurs des contraintes baissent rapidement pour les deux types de substrats. Ces résultats montrent qu'une couche de Mo avec de très faibles contraintes résiduelles peut être obtenue en utilisant des pressions d'argon de 10 mTorr et plus pendant le dépôt. L'influence du substrat ne semble pas significative à haute pression. Sachant que notre procédé de dépôt est réalisé à température ambiante, les contraintes mesurées ne sont pas dues à une différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le Mo. Il s'agit donc de contraintes internes. Ces mesures montrent que l'utilisation d'une couche inférieure déposée à haute pression dans un contact arrière en bicouche permet

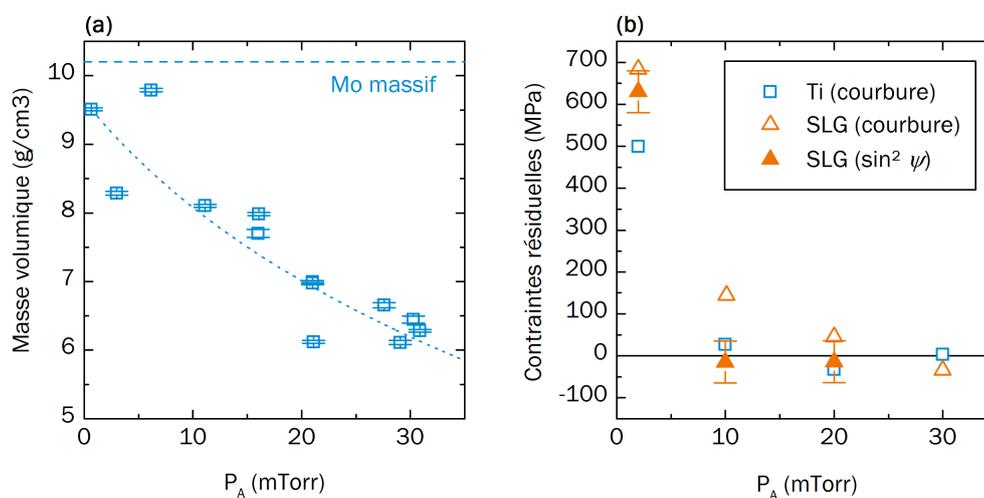


FIGURE 4.2 – a) Masse volumique de monocouches [Mo-A] en fonction de la pression d'argon  $P_A$  utilisée pendant le dépôt de Mo. La ligne horizontale en pointillés indique la valeur de la masse volumique du Mo massif. La courbe en points est un guide. b) Contraintes résiduelles mesurées sur les monocouches [Mo-A] en fonction de la pression d'argon  $P_A$ , sur substrats Ti et SLG. Sur substrats Ti, les contraintes sont estimées à partir de la méthode du rayon de courbure. Sur verre, les valeurs obtenues à partir de mesures de rayon de courbure sont comparées à celles obtenues à partir de mesures par DRX (méthode  $\sin^2\psi$ ). L'absence de valeur mesurée par DRX à 30 mTorr est due à une intensité de signal trop faible pour cet échantillon.

de réduire les contraintes résiduelles au niveau de l'interface Mo/substrat, ce qui est préférable pour l'adhésion.

### Propriétés cristallines

Afin de comprendre davantage les effets de la pression de dépôt sur les couches de Mo, il est utile d'étudier leurs propriétés cristallines par DRX. La figure 4.3a montre les diagrammes DRX de monocouches [Mo-A] déposées à différentes pressions d'Ar, centrés sur le pic de diffraction des plans (110) du Mo. Pour toutes les valeurs de pressions, les pics sont légèrement décalés vers des plus hautes valeurs de  $2\theta$ . Cela correspond à une distance interplanaire moyenne plus faible dans la direction normale à la couche [54]. La dérive de la distance interplanaire peut s'expliquer par la présence d'une déformation du réseau, et donc de contraintes résiduelles [75]. De plus, à haute pression (18 mTorr et 31 mTorr), les pics sont plus près de la position du pic de référence non-contraint (issu d'une mesure sur poudre). Cela suggère donc une déformation réduite. Ces observations sont en accord avec celles faites précédemment sur la figure 4.2b, où une réduction des contraintes est liée à une augmentation de la pression de dépôt. On peut aussi noter que sur toute la gamme de pressions, les pics s'élargissent quand  $P_A$  augmente. Cet effet est illustré de manière plus explicite dans la figure 4.3b, qui montre la variation de largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la pression. L'élargissement des pics peut avoir deux origines : une réduction de la taille des cristallites (d'après la formule de Scherrer [75]) et une distribution plus large des distances interplanaires pour les plans (110) due à la présence de déformations microscopiques localisées (dérivé de la loi de Bragg). Pour une famille de plans donnée (par exemple les plans (110) et (220) qui correspondent à la même orientation cristallographique), la largeur à mi-hauteur de chaque pic de diffraction varie en fonction de l'angle  $2\theta$  sur lequel ce pic est centré. Dans la relation de Scherrer la FWHM est proportionnelle à  $1/\cos(\theta)$ , tandis qu'un effet des micro-déformations se traduit par une variation de la FWHM avec  $\tan(\theta)$  [81]. Pour chaque échantillon, ces deux facteurs ont été découplés en fittant les données expérimentales de FWHM( $2\theta$ ) avec une somme des deux lois :

$$\text{FWHM} = \frac{K\lambda}{\cos(\theta)D} + 2(2\varepsilon)\tan(\theta) + \text{FWHM}_i \quad (4.1)$$

avec  $K$  un facteur dépendant de la géométrie des cristallites (choisi comme étant 0.9 [75]),  $\theta$  l'angle de diffraction,  $D$  la taille moyenne des cristallites,  $\varepsilon$  la valeur moyenne de micro-déformation et  $\text{FWHM}_i$  la largeur de pic instrumentale. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la figure 4.3c. À cause des limitations expérimentales, les tailles de cristallites dépassant 200 nm ne peuvent pas être mesurées (pics trop fins). Ainsi, ces valeurs ne peuvent être considérées que comme étant supérieures à 200 nm et leur valeur absolue ne doit pas être prise en compte. Le graphe montre que la taille des cristallites décroît lorsque la pression  $P_A$  augmente, comme décrit dans de précédents travaux [82], dépassant 200 nm pour les basses pressions (10 mTorr et en dessous) et atteignant 18 nm pour les très hautes pressions (31 mTorr). En même temps, la valeur des micro-déformations augmente, indiquant une distribution plus large des distances

interplanaires. Les valeurs de micro-déformation sont typiquement dans la gamme de  $2.5 \times 10^{-3}$  à  $5.5 \times 10^{-3}$ . En tenant compte des constantes élastiques du Mo, ces valeurs correspondent à des valeurs élevées de micro-contraintes entre 0.8 GPa et 1.8 GPa.

En résumé, l'utilisation d'une pression  $P_A$  plus élevée pendant le dépôt par pulvérisation cathodique mène à la formation d'une couche moins dense, avec des contraintes résiduelles macroscopiques réduites. Ces dernières sont notamment favorables à une bonne adhésion. Il en résulte aussi la présence de plus fortes micro-contraintes et de plus petits cristallites. Ces effets s'expliquent par une énergie cinétique plus faible des atomes incidents sur le substrat, due aux plus nombreuses collisions dans la phase gaz et le plasma [83], ainsi qu'une tension d'accélération réduite des ions  $Ar^+$  vers la cible de pulvérisation. Cette réduction d'énergie cinétique limite la diffusion de surface après adsorption sur le substrat ou sur le film en croissance, limitant l'organisation cristalline [71]. Une description plus détaillée de ce phénomène est donnée dans le chapitre 3.

### 4.3.2 Bicouches [Mo-B/Mo-A]

Connaissant les effets de la pression sur les caractéristiques d'une couche de Mo déposée, l'étude a été poursuivie en comparant les structures monocouches [Mo-A] aux bicouches [Mo-B/Mo-A]. Ces dernières ont été élaborées en ajoutant une couche Mo-B de 100 nm déposée à basse pression ( $P_B = 1$  mTorr).

#### Morphologie

La figure 4.4 montre des images prises au microscope électronique à balayage (MEB) en coupe des monocouches [Mo-A] (a,c,e,g) et des bicouches (b,d,f,h) [Mo-B/Mo-A]. Pour toutes les valeurs de  $P_A$ , une croissance colonnaire peut être observée. Cette morphologie est typique des couches minces de Mo déposées par pulvérisation cathodique [65]. À  $P_A = 2$  mTorr, les grains ont une apparence uniforme et compacte. Le premier effet notable de l'augmentation de la pression de dépôt est l'apparition d'éléments morphologiques de petite dimension suggérant une croissance de type dendritique. Ceci est clairement visible sur les images à fort grossissement (côté gauche). De plus, l'ordre de grandeur de la taille de ces éléments est comparable à celui de la taille des cristallites extraite à partir des mesures de DRX (voir figure 4.3c), et il semble suivre la même tendance (réduction) lorsque  $P_A$  augmente. De manière plus générale, la surface spécifique des colonnes augmente avec la pression, ce qui est en accord avec la baisse de densité mesurée (augmentation de la porosité) (voir figure 4.2a).

Concernant les bicouches [Mo-B/Mo-A], à  $P_A = 2$  mTorr l'interface entre les couches Mo-A et Mo-B n'est pas visible. D'un point de vue morphologique, à cette pression la structure [Mo-B/Mo-A] semble donc comparable à une monocouche. Lorsque la pression augmente, cette dernière devient de plus en plus identifiable, à cause de l'écart croissant entre les conditions de dépôt des deux couches. Cependant, dans tous les cas chaque colonne de Mo est commune aux deux couches, bien que sa morphologie change entre le Mo-A et le Mo-B.

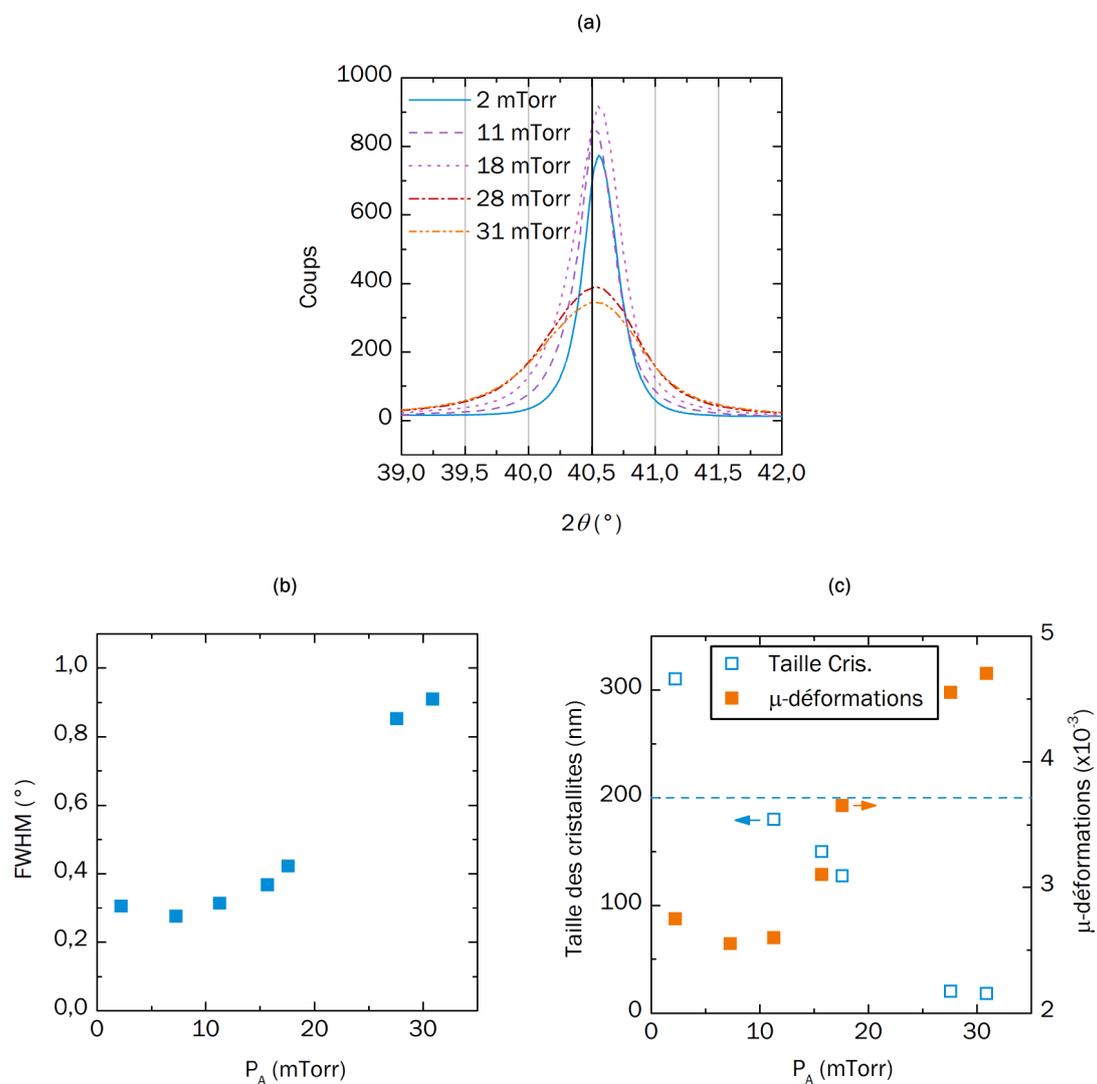


FIGURE 4.3 – a) Diagrammes DRX de monocouches [Mo-A] déposés sur verre SLG à différentes pressions d'Ar, centrés sur le pic (110) du Mo. En tant que référence, la position du pic (110) du Mo issue de la fiche JCPDS 03-065-7442 est représentée par une ligne verticale. b) Largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (110) du Mo extrait des mesures par DRX des monocouches [Mo-A], en fonction de la pression de dépôt  $P_A$ . c) Taille des cristallites de Mo et micro-contraintes déduites du "fit" de FWHM( $2\theta$ ) en tant que somme de la loi de Scherrer et de la dérivée de la loi de Bragg. Les valeurs sont tracées en fonction de  $P_A$ . La ligne en pointillés indique la limite supérieure expérimentale de détermination de la taille des cristallites (200 nm). Les valeurs situées au dessus de cette ligne doivent être considérées comme "supérieures à 200 nm".

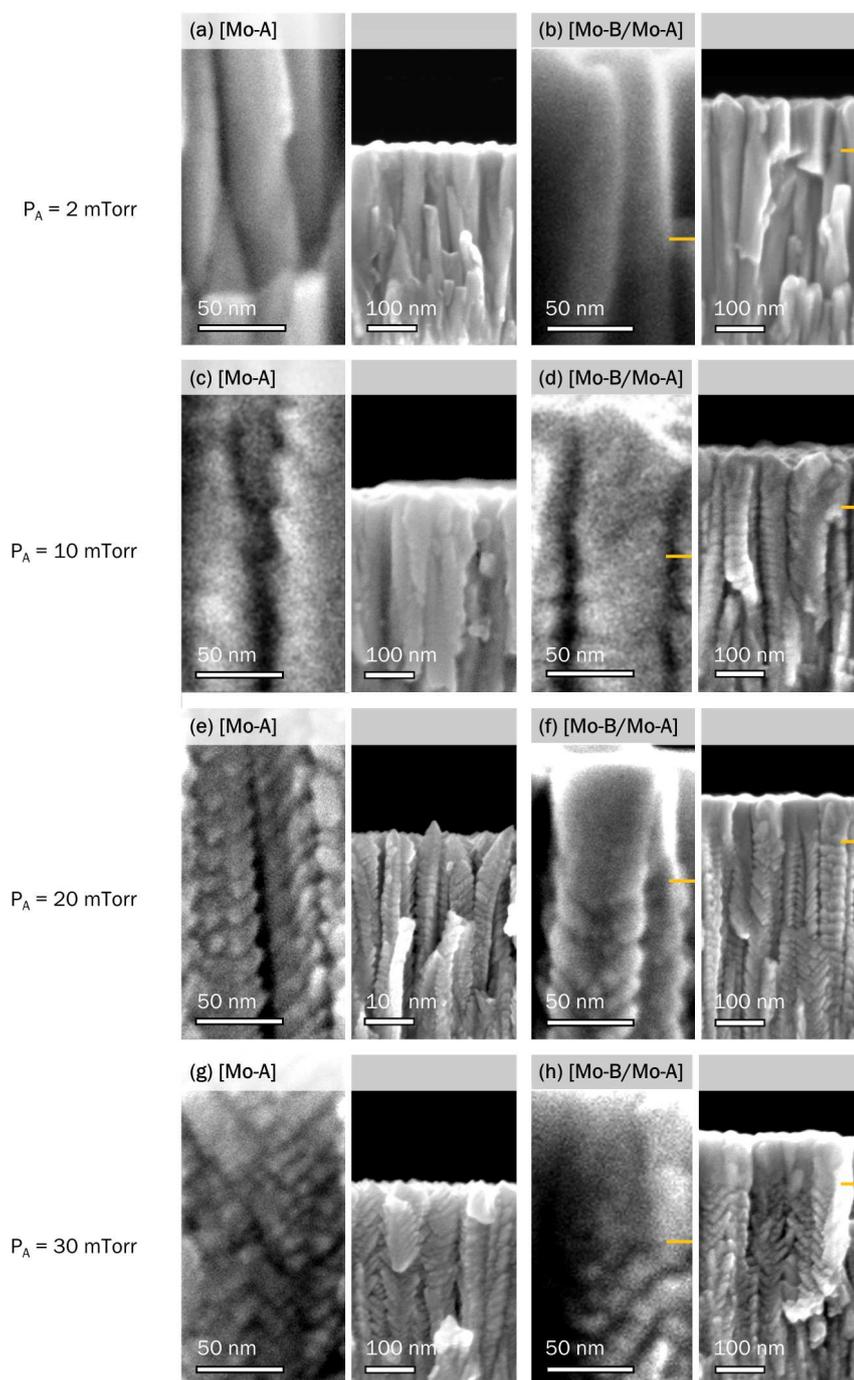


FIGURE 4.4 – Images MEB en coupe de monocouches [Mo-A] (a,c,e,g) et de bicouches [Mo-B/Mo-A] (b,d,f,h) déposées sur verre SLG en utilisant différentes pressions pendant le dépôt de la couche Mo-A :  $P_A = 2$  mTorr (a,b), 10 mTorr (c,d), 20 mTorr (e,f) et 30 mTorr (g,h). Le dépôt de la couche Mo-B est réalisé à une pression  $P_B = 1$  mTorr. Sur les images des monocouches, l'image de la partie gauche est une vue à fort grandissement des grains. Sur les images des bicouches, l'image de gauche est une vue à plus fort grandissement de l'interface Mo-B/Mo-A. Le marqueur horizontal sur les images des bicouches indique la position de l'interface. Autant dans le cas des monocouches que des bicouches, les images à fort grandissement ne sont pas nécessairement des zooms des images situées à leur droite.

Afin de comprendre davantage les différences morphologiques entre monocouches et bicouches de Mo, la surface des échantillons a été aussi analysée au MEB. Les images correspondantes sont présentées dans la figure 4.5. À  $P_A = 2$  mTorr, les grains ont une forme allongée, ce qui est la morphologie typique des couches de Mo déposées à basse pression [84]. À  $P_A = 10$  mTorr, la morphologie est similaire mais les espaces inter-granulaires deviennent plus grands, résultant en une structure moins compacte. Pour les plus hautes valeurs de pression ( $P_A = 20$  mTorr et  $P_A = 30$  mTorr), la forme des grains devient plus isotrope et l'espace inter-granulaire devient plus important. Ces images sont cohérentes avec l'augmentation de porosité (baisse de densité) observée dans la figure 4.2a lorsque  $P_A$  augmente. En s'appuyant sur ces observations, on peut aussi partiellement expliquer la relaxation des contraintes de traction résiduelles lorsque  $P_A$  augmente (figure 4.2b) par une réduction des interactions d'interface entre grains liée aux plus larges espaces inter-grains. Cette déduction est basée sur le modèle proposé par Itoh *et al.* [85] afin d'expliquer l'origine des contraintes résiduelles dans des couches pulvérisées de tungstène.

À  $P_A = 2$  mTorr, aucune différence notable de morphologie ne peut être observée entre les monocouches et les bicouches. Cela confirme que du point de vue de la morphologie, une bicouche [Mo-B/Mo-A] déposée à cette pression peut être assimilée à une monocouche. À des plus grandes valeurs de pression une différence apparaît, confirmant les observations faites sur la figure 4.4 (images b,d,f,h) dans laquelle l'interface Mo-B/Mo-A devient de plus en plus visible quand  $P_A$  augmente. Les grains en surface des bicouches sont plus grands et les espaces inter-grain sont plus étroits, ce qui est cohérent avec le fait que la couche supérieure (Mo-B) est déposée à basse pression ( $P_B = 1$  mTorr). Bien que les conditions de dépôt de la couche Mo-B soient les mêmes pour tous les échantillons, on peut noter une évolution importante de sa morphologie lorsque la pression de dépôt  $P_A$  de la couche inférieure change. En effet, les grains de la couche Mo-B deviennent de plus en plus isotropes (de moins en moins allongés) lorsque  $P_A$  augmente, de manière analogue aux grains de la couche Mo-A. On démontre ainsi que la croissance des grains de la couche Mo-B est affectée par la morphologie de la couche sous-jacente. Il en résulte une modification de la morphologie de surface du contact arrière. D'après de précédentes études [14][86], cela peut influencer l'orientation cristalline du CIGS déposé sur le contact arrière, ainsi que sur les caractéristiques de l'interface CIGS/Mo.

### Résistance électrique

Le transport des charges étant le principal rôle du contact arrière, il est pertinent d'évaluer ses propriétés électriques. Les valeurs de résistance de couche des structures [Mo-A] et [Mo-B/Mo-A] sont présentées dans la figure 4.6 en fonction de  $P_A$ . Pour les monocouches, la résistance augmente non-linéairement lorsque la pression augmente, atteignant  $6.5 \Omega/\square$  pour  $P_A = 30$  mTorr. Sachant que le transport électronique est principalement parallèle au plan de la couche et que la structure de celle-ci est colonnaire, les contacts entre colonnes sont critiques pour la conduction électrique [80]. À 2 mTorr, les grains sont peu espacés et le contact entre colonnes n'est probablement pas limitant.

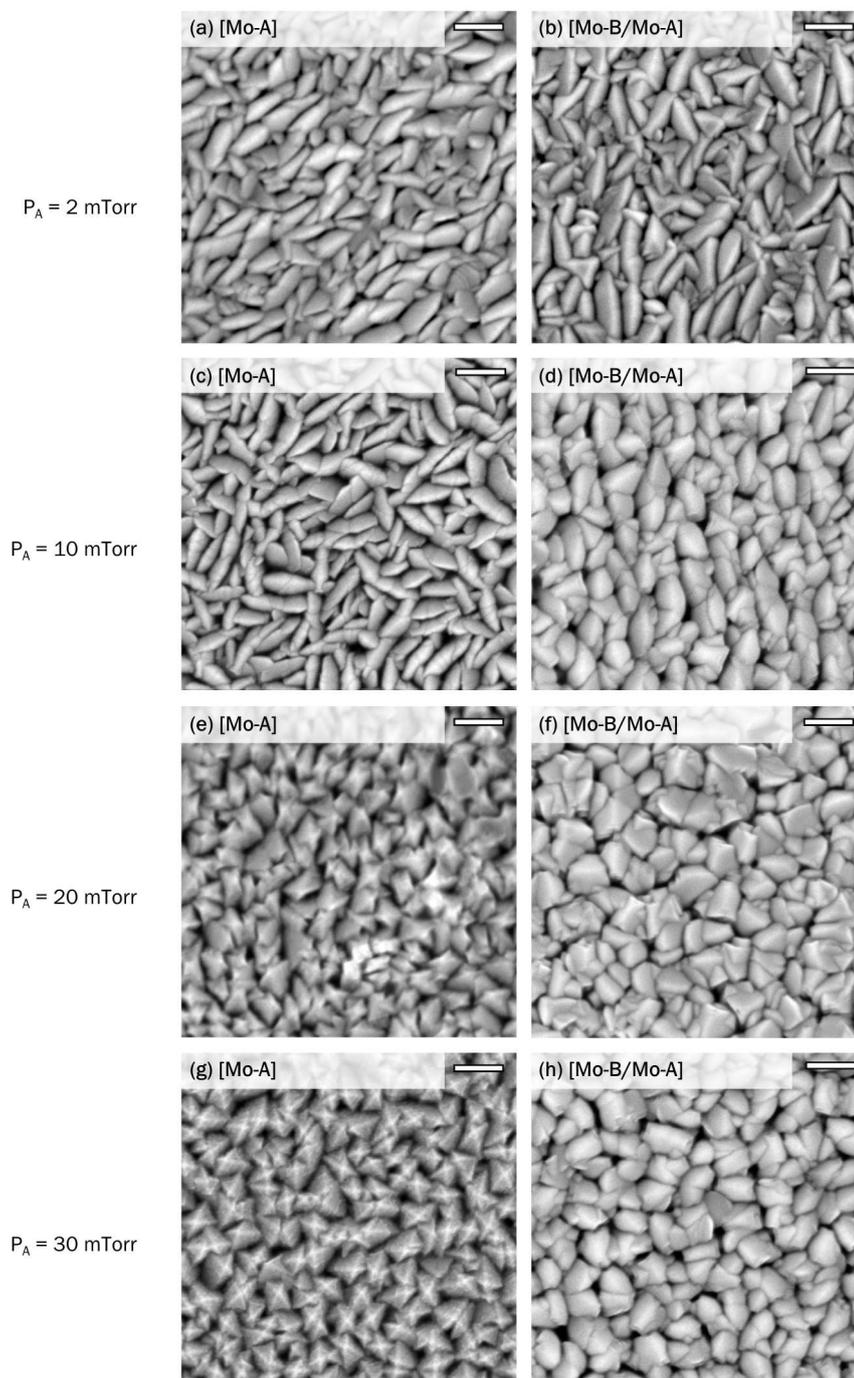


FIGURE 4.5 – Images MEB en vue de dessus de monocouches [Mo-A] (a,c,e,g) et de bicouches [Mo-B/Mo-A] (b,d,f,h) déposées sur Ti en utilisant différentes pressions  $P_A$  pendant le dépôt de la couche Mo-A : 2 mTorr (a,b), 10 mTorr (c,d), 20 mTorr (e,f) et 30 mTorr (g,h). Le dépôt de la couche Mo-B est réalisé à une pression  $P_B = 1$  mTorr. La barre d'échelle sur toutes les images fait 100 nm de long.

Cependant, comme montré sur les analyses faites au microscope électronique (voir figures 4.4 et 4.5), à de plus hautes pressions les espaces intercolonnaires deviennent de plus en plus importants, et les colonnes sont donc plus isolées les unes des autres. Ainsi, la forte variation de résistance de couche peut être en partie attribuée à ces différences de morphologie.

Après dépôt de la couche Mo-B de 100 nm, qui est plus dense car déposée à basse pression, la différence de résistance est notable. En effet, tandis que pour les faibles valeurs de  $P_A$  la résistance des monocouches et des bicouches est comparable, pour les plus hautes pressions la résistance de la bicouche devient significativement plus faible que celle de la monocouche. Cet écart se creuse lorsque la pression augmente. Ainsi, à 30 mTorr la résistance de la structure [Mo-B/Mo-A] vaut moins de la moitié de la résistance de la structure [Mo-A] ( $2.5 \Omega/\square$  au lieu de  $6.5 \Omega/\square$ ). Le fait que la résistance de couche augmente toujours lorsque  $P_A$  augmente alors qu'une pression constante de 1 mTorr est utilisée pour déposer la couche supérieure s'explique de deux manières. Premièrement, la résistance du contact arrière résulte des participations des deux couches, Mo-A et Mo-B. L'augmentation de résistance de la couche inférieure entraîne donc naturellement une augmentation de la résistance totale de la bicouche. Ensuite, comme montré à partir des images MEB en vue de dessus (voir figure 4.5), la morphologie des grains de la couche Mo-B est influencée par la morphologie de la couche Mo-A (et donc de  $P_A$ ). On peut donc supposer que cette variation de la morphologie de la couche Mo-B peut conduire à un changement de sa résistivité, expliquant en partie la variation de résistance du bicouche avec  $P_A$ . De plus, on constate que d'un point de vue électrique, pour  $P_A = 2$  mTorr la bicouche [Mo-B/Mo-A] est quasi-identique à la monocouche [Mo-A]. Cela est cohérent avec les images MEB qui montrent qu'à cette valeur de  $P_A$ , les deux couches sont morphologiquement indissociables. À travers cette analyse, on montre donc qu'à des pressions de dépôt supérieures à 10 mTorr l'utilisation d'une bicouche de Mo comme contact arrière est bénéfique pour atteindre de faibles valeurs de résistance de couche.

## Réflexion optique

La réflexion optique est une autre propriété importante des contacts arrières, puisqu'une couche plus réfléchissante peut améliorer l'absorption des photons dans le CIGS. Afin d'étudier les effets de la pression de dépôt  $P_A$  sur les propriétés optiques des monocouches et des bicouches de Mo, les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie en réflexion totale. Les figures 4.7a et 4.7b montrent les spectres de réflexion totale des structures monocouches et bicouches déposées sur substrats Ti. Pour les monocouches, la pression de dépôt  $P_A$  a un effet significatif sur la réflexion totale de la couche. En effet, les valeurs de réflexion décroissent lorsque la pression augmente. Pour  $\lambda = 600$  nm, la réflexion totale est d'environ 50% à  $P_A = 2$  mTorr, et elle décroît jusqu'à environ 25% à  $P_A = 30$  mTorr. Des résultats similaires sur monocouches ont été obtenus par Yoon *et al.* dans une précédente étude [76]. On peut supposer que cette baisse de réflexion totale est liée à l'augmentation de la fraction de vide entre les grains (porosité) observées précédemment. En effet, la couche mince peut être considérée comme étant un milieu effectif dont l'indice de réfraction diminue lorsque la porosité augmente.

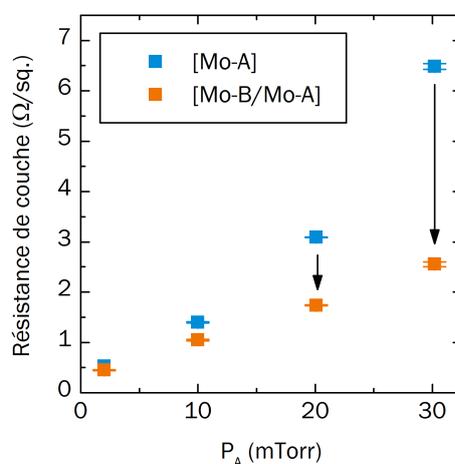


FIGURE 4.6 – Valeurs de résistance de couche (en  $\Omega/\square$ ) de monocouches [Mo-A] et de bicouches [Mo-B/Mo-A] déposées sur substrat SLG (isolant) en fonction de la pression de dépôt  $P_A$  utilisée lors du dépôt de la couche Mo-A.

Puisque la réflexion est proportionnelle à  $n_{\text{couche}} - n_{\text{air}}$  (lois de Fresnel), l'augmentation de porosité pourrait expliquer la baisse de réflexion observée. Cet effet de la pression sur la réflexion optique totale est fortement réduit lorsque la couche supérieure (Mo-B) est ajoutée. En effet, dans le cas des bicouches les valeurs de réflexion sont proches sur tout le spectre mesuré et pour toutes les valeurs de pression. Ainsi, la perte de réflexion due à l'augmentation de pression de dépôt de la couche Mo-A ne dépasse pas 5% absolu. Ces mesures montrent que la couche dense supérieure de Mo-B permet de garder une réflexion optique quasi-constante indépendamment des conditions de dépôt de la couche Mo-A. Enfin, on constate à nouveau que pour  $P_A = 2$  mTorr les propriétés du bicouche [Mo-B/Mo-A] sont quasi-identiques à celles du monocouche [Mo-A].

### 4.3.3 Couches de CIGS

Afin d'étudier les effets des bicouches sur la croissance de la couche absorbeur, des couches de CIGS ont été déposées sur les structures [Mo-B/Mo-A/Ti]. Chaque dépôt de CIGS a été réalisé sur 4 échantillons de dimensions  $5 \times 5$  cm<sup>2</sup> simultanément, l'un d'eux étant une référence. Cet échantillon de référence est une bicouche sur substrat Ti préparée en utilisant une pression  $P_A = 2$  mTorr pendant le dépôt de la couche Mo-A. Comme cela a été montré dans la partie précédente, cet échantillon est quasiment assimilable à une monocouche d'un point de vue électrique, optique et morphologique. L'utilisation d'une référence permet de comparer des échantillons provenant de différents dépôts de CIGS, en excluant les effets des variations d'un dépôt à l'autre.

D'autre part, nous venons de voir que la couche Mo-B permet de contrôler les propriétés électriques et optiques du contact arrière. Afin de voir si celle-ci peut suffire à constituer le contact arrière, un échantillon ayant une structure [Mo-B/Ti] (donc sans

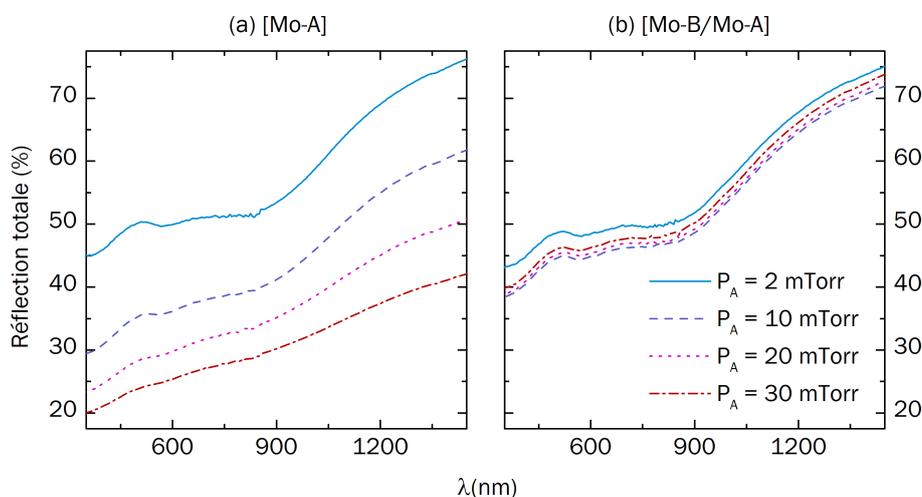


FIGURE 4.7 – Spectres de réflexion totale optique de a) monocouches [Mo-A] et de b) bicouches [Mo-B/Mo-A], déposées sur substrats Ti en utilisant différentes pressions de dépôt  $P_A$  lors du dépôt de la couche Mo-A.

Mo-A) a été inséré dans chaque dépôt de CIGS.

Un empilement Al/Ni/ZnO :Al/ZnO/CdS standard a ensuite été déposé sur les couches de CIGS afin de réaliser des dispositifs photovoltaïques. Dans le but de caractériser les couches de CIGS uniquement, une gravure chimique sélective à l'acide chlorhydrique (dilution 10%) a été effectuée sur les échantillons après caractérisation électrique, permettant de dissoudre les grilles ainsi que les couches de TCO et de CdS.

### Morphologie

Dans le but d'identifier d'éventuels effets de  $P_A$  sur la morphologie de l'absorbeur, les couches de CIGS ont été analysées par MEB. La figure 4.8 présente des images MEB de la surface (à gauche) et en coupe (à droite) d'échantillons issus d'un même dépôt de CIGS (CIGS A). On peut premièrement noter que la taille des grains semble comparable pour les 3 échantillons dont la structure est [Mo-B/Mo-A/Ti]. Les grains s'étendent sur toute l'épaisseur de la couche, ce qui suggère une bonne recristallisation du matériau lors de l'étape 2 du procédé de dépôt. Cette morphologie est typique du CIGS déposé par co-évaporation en 3 étapes. Dans le cas de la couche de CIGS déposée sur la couche Mo-B seule, la taille des grains semble légèrement réduite vers le bas de la couche. De même, sur l'image en surface (g) de cet échantillon, on peut noter la présence de davantage de cristaux de petite dimension que pour les échantillons sur bicouches. On peut aussi voir que la surface de la couche de Mo semble plus rugueuse (figure 4.8h) pour cet échantillon. Cela peut avoir un effet sur la nucléation de la couche de  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  lors de la première étape de dépôt du CIGS. Bien que la formation de la couche de CIGS passe par une étape de recristallisation, il est possible que la plus faible taille de grains

en bas de la couche de CIGS soit liée à cette différence de rugosité.

Pour  $P_A = 2$  mTorr, la surface des grains présente des crevasses de petite dimension. Sur la vue en coupe, elles sont aussi identifiables en haut de la couche. En comparaison, l'échantillon réalisé avec  $P_A = 11$  mTorr présente moins de crevasses en surface. On peut aussi remarquer que la surface est moins rugueuse que pour  $P_A = 2$  mTorr, ce qui est autant visible sur les vues en coupe que sur les images de surface. Ainsi, d'un point de vue morphologique, le CIGS déposé sur l'échantillon pour lequel  $P_A = 11$  mTorr paraît sensiblement de meilleure qualité que l'échantillon de référence ( $P_A = 2$  mTorr). Concernant l'échantillon à  $P_A = 22$  mTorr, on observe à nouveau une présence de crevasses plus marquées. Celles-ci semblent aussi profondes que pour l'échantillon de référence. Enfin, le CIGS déposé sur la couche de Mo-B seule ne présente pas plus de crevasses que les autres échantillons.

Ainsi, les différences morphologiques induites sur le CIGS par la variation de  $P_A$  sont faibles. Néanmoins, la présence de crevasses plus ou moins marquées peut avoir des effets sur la qualité de l'interface CdS/CIGS, et donc sur les performances du dispositif photovoltaïque. De plus, l'utilisation d'une couche Mo-B seule comme contact arrière semble être préjudiciable à la bonne cristallisation du CIGS.

### Composition

Afin d'évaluer les variations éventuelles de composition sur un même dépôt de CIGS, les couches de CIGS formées dans les différents dépôts ont été analysées par EDX. Le tableau 4.1 présente les valeurs moyennes des ratios de composition  $x$  et  $y$  extraits de ces mesures sur les 4 échantillons issus d'un même dépôt de CIGS (CIGS A). On peut voir que le taux de gallium ( $x$ ) est quasi-constant pour tous les échantillons. Le taux de Cu ( $y$ ) est quant à lui moins homogène. Les écarts mesurés entre les échantillons à  $P_A = 2$  mTorr et 11 mTorr ainsi que l'échantillon ne contenant que la couche Mo-B sont négligeables, connaissant l'incertitude de la mesure par EDX (de l'ordre de 1%). Cependant, l'échantillon en bicouche à  $P_A = 22$  mTorr est significativement plus pauvre en Cu que les autres. Bien qu'il ait été démontré qu'une variation de la valeur de  $y$  entre 0.7 et 0.85 n'ait pas d'impact notable sur les rendements du CIGS évaporé [29], il est judicieux de tenir compte de cet écart dans l'interprétation des performances des cellules photovoltaïques basées sur ces échantillons.

Structure	$P_A$ (mTorr)	$x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ (%)	$y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ (%)
Mo-B/Mo-A/Ti	2	24	83
Mo-B/Mo-A/Ti	11	25	85
Mo-B/Mo-A/Ti	22	23	77
Mo-B/Ti	/	23	83

TABLE 4.1 – Ratios moyens de composition du CIGS extraits de mesures EDX sur les échantillons issus du dépôt de CIGS A.

Afin d'éviter d'éventuels effets d'une inhomogénéité de composition liée à l'équipe-

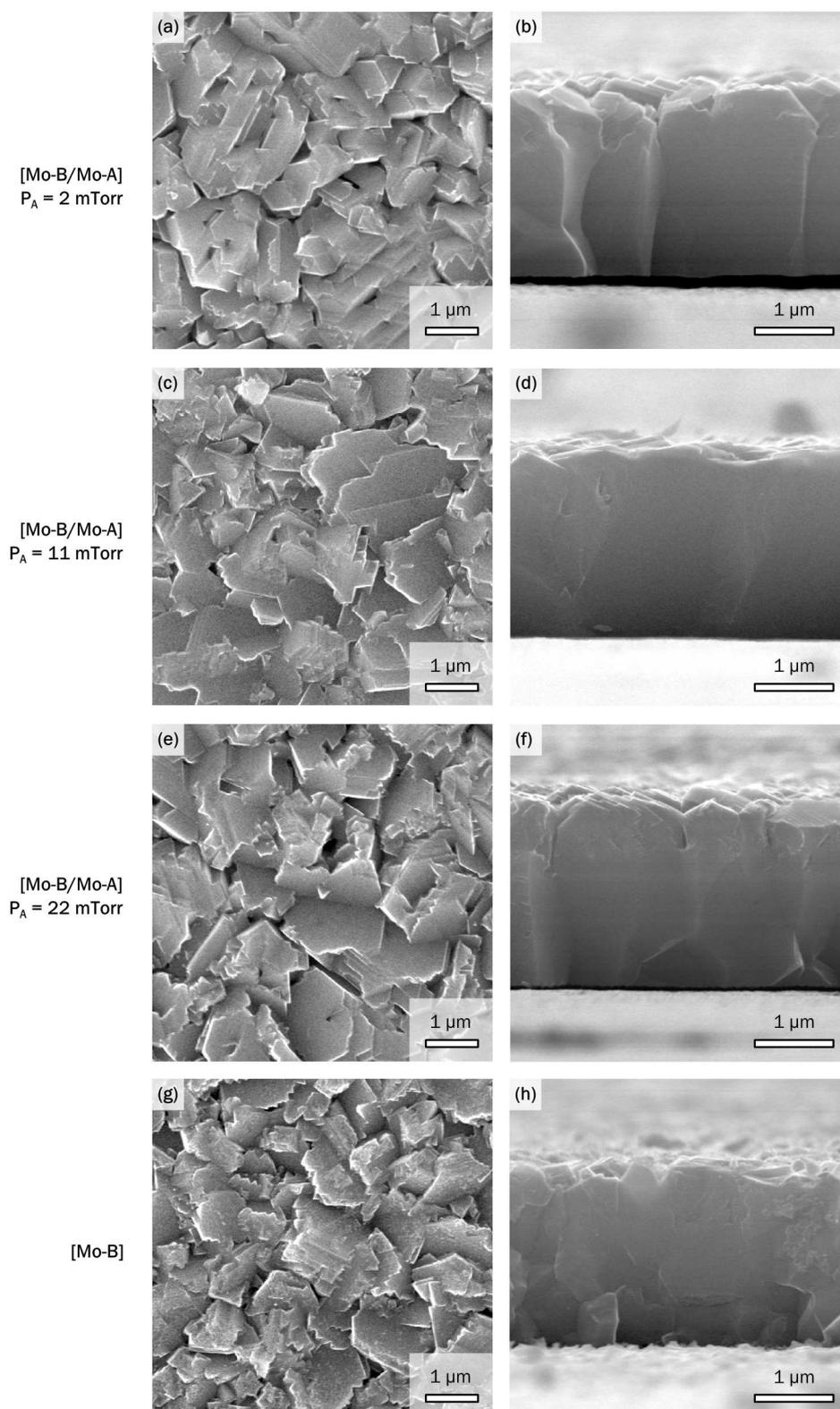


FIGURE 4.8 – Images MEB en vue de dessus (a,c,e,g) et en coupe (b,d,f,h) de couches de CIGS déposées sur des structures [Mo-B/Mo-A/Ti] en utilisant une pression  $P_A$  de (a,b) 2 mTorr, (c,d) 11 mTorr, (e,f) 22 mTorr pendant le dépôt de la couche Mo-A, ainsi que sur des structures [Mo-B/Ti] (g,h). Les échantillons sont issus du dépôt de CIGS A.

ment, le positionnement des échantillons dans la chambre a été modifié à chaque dépôt de CIGS qui a suivi. Le cumul des données en procédant ainsi permet de limiter l'influence de la composition du CIGS sur les résultats.

### Propriétés cristallines

Dans le but d'étudier l'influence des conditions de dépôt du contact arrière sur les propriétés cristallines des couches de CIGS, ces dernières ont été analysées par DRX. À partir des diagrammes DRX, le ratio entre les intégrales des pics de diffraction des plans (112) et (220/204) a été déterminé afin de voir l'influence du contact arrière sur l'orientation cristalline du CIGS. De plus, dans le but de connaître l'orientation préférentielle absolue du CIGS, les facteurs de Lotgering  $L_{hkl}$  de ces plans ont été calculés à partir de l'expression suivante [87] :

$$L_{hkl} = \frac{P_{hkl} - P_{hkl,poudre}}{1 - P_{hkl,poudre}} \quad (4.2)$$

avec  $P_{hkl}$  le ratio de l'intensité intégrée du pic de diffraction des plans (hkl) sur la totalité des intensités intégrées des pics de diffraction de la couche et  $P_{hkl,poudre}$  le même ratio calculé à partir d'un diagramme de diffraction de poudre de référence. Enfin, en utilisant la formule de Scherrer, une estimation de la taille moyenne des cristallites a aussi été calculée à partir de la FWHM (comme dans le cas des couches de Mo). Ces valeurs sont présentées dans la table 4.2.

Structure	$P_A$ (mTorr)	$I_{(220/204)}/I_{(112)}$	$L_{(220/204)}$	$L_{(112)}$	D(220/204) (nm)	D(112) (nm)
Mo-B/Mo-A/Ti	2	2.7	0.35	-0.82	50	67
Mo-B/Mo-A/Ti	11	5.7	0.48	-1.31	59	64
Mo-B/Mo-A/Ti	22	3.3	0.45	-0.98	53	75
Mo-B/Ti	/	1.8	0.23	-1.01	28	35

TABLE 4.2 – Ratios d'intensité intégrée de diffraction X (220/204)/(112), facteurs de Lotgering  $L_{hkl}$  des plans (112) et (220/204) et tailles moyennes des cristallites D pour ces mêmes plans des couches de CIGS. Les échantillons sont tous issus du dépôt de CIGS A. Les facteurs de Lotgering ont été calculés en prenant la fiche de diffraction de poudre JCPDS 00-035-1102 (CIGS avec  $x = 0.3$ ) comme référence.

On peut premièrement remarquer que pour tous les échantillons, le facteur de Lotgering des plans (220/204) est positif et que celui des plans (112) est négatif. Cela signifie que le CIGS formé a une orientation préférentielle (220/204) dans tous les cas, ce qui est connu pour être bénéfique pour les performances photovoltaïques, comme précisé dans le chapitre 2. Ensuite, la valeur de  $L_{(220/204)}$  augmente significativement entre  $P_A = 2$  mTorr et  $P_A = 11$  mTorr, puis redescend faiblement pour  $P_A = 22$  mTorr. Le facteur  $L_{(112)}$  suit une tendance inverse. Ces variations simultanées se reflètent aussi dans les valeurs de  $I_{(220/204)}/I_{(112)}$ . Ainsi, l'orientation (220/204) est maximale pour  $P_A =$

11 mTorr. Lorsque le CIGS est déposé sur une couche [Mo-B] seule, on peut voir que l'orientation (220/204) est nettement moins prononcée que pour les échantillons sur bicouches [Mo-B/Mo-A].

La taille moyenne des cristallites ne varie pas de manière significative lorsque  $P_A$  varie. Cependant, on peut voir qu'il existe un écart important entre les bicouches [Mo-B/Mo-A] et les monocouches [Mo-B]. En effet, dans ce dernier échantillon la taille des cristallites est nettement inférieure à celle du CIGS déposé sur les bicouches. Cela est en accord avec les images MEB qui suggèrent une moins bonne cristallisation du CIGS.

Dans l'optique de cumuler des données sur l'effet de la pression  $P_A$ , d'autres dépôts de CIGS ont été réalisés (4 échantillons de dimensions  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  par lot) en balayant des valeurs différentes de  $P_A$ , et en conservant dans chaque dépôt la référence à  $P_A = 2 \text{ mTorr}$ . Les couches de CIGS ont été analysées en DRX comme pour le premier lot. Pour chaque échantillon, le ratio  $I_{(112)}/I_{(220/204)}$  a été calculé, puis cette valeur a ensuite été normalisée par rapport à l'échantillon de référence du même lot. Les résultats sont présentés dans la figure 4.9. On remarque que le ratio varie fortement avec  $P_A$  et qu'il passe par un maximum vers 11 mTorr. À son point maximum, le ratio d'intégrale de pic de diffraction atteint plus de 2 fois la valeur de référence. Au-delà de cette pression, l'orientation (220/204) décroît, atteignant à  $P_A = 30 \text{ mTorr}$  une valeur inférieure à l'échantillon de référence.

Des études antérieures ont déjà démontré la dépendance de l'orientation cristalline du CIGS envers la pression de dépôt d'un contact arrière en Mo et de la morphologie de surface qui en résulte, dans le cas de monocouches. En effet, la morphologie de surface de la couche de Mo détermine l'orientation cristalline de la fine couche de  $\text{MoSe}_2$  (épaisseur d'environ 10 nm) qui se forme à l'interface Mo/CIGS au début du procédé de dépôt de CIGS par co-évaporation. La formation de cette couche est due à la réaction entre le molybdène et les vapeurs de sélénium. L'orientation cristalline de cette couche interfaciale détermine elle-même l'orientation cristalline de la couche d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  qui est formée pendant la première étape du procédé de co-évaporation, ainsi que l'orientation finale de la couche de CIGS [86][14][88].

Dans les présents travaux, qui concernent des bicouches de Mo, les résultats montrent que les conditions de dépôt de la couche inférieure (Mo-A) influencent l'orientation préférentielle du CIGS, bien qu'une couche supérieure (Mo-B) soit présente et déposée dans des conditions constantes. Cela peut être expliqué par les observations faites sur les images MEB des bicouches (voir figure 4.5). En effet, nous avons vu que la morphologie de surface de la couche Mo-B dépend des conditions de dépôt de la couche inférieure (Mo-A). Cela peut donc expliquer les modifications de l'orientation cristalline du CIGS observées en DRX.

### Diffusion d'impuretés

Les analyses par pesée ont montré que  $P_A$  influe fortement sur la densité (et donc la porosité) de la couche Mo-A. Par ailleurs, plusieurs études sur substrats en verre sodocalcique ont montré que la diffusion du sodium du substrat vers le CIGS est affectée par la densité de la couche de Mo [66][36]. En menant un raisonnement analogue, on peut

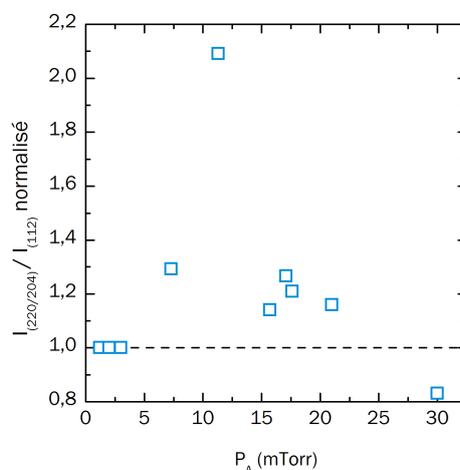


FIGURE 4.9 – Ratio d'intensité intégrée de pics de diffraction X du CIGS  $I(112)/I(220/204)$  normalisé, mesuré sur des couches de CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-A/Ti], en fonction de la pression de dépôt  $P_A$  de la couche Mo-A. Pour chaque échantillon, la valeur est normalisée par rapport à l'échantillon de référence du même lot ( $P_A = 2$  mTorr).

donc supposer que la densité du contact arrière peut influencer sur la diffusion des éléments provenant du substrat métallique. À ce jour, seul un article datant de 2013 est paru sur ce sujet, dans le cas de substrats en acier inoxydable [63]. Dans cette étude, l'influence de la densité de la couche de Mo sur la diffusion du fer dans la couche de CIGS (déposée à basse température, soit  $475^\circ\text{C}$ ) a été démontrée.

Dans le cadre de notre étude, il est donc pertinent de savoir si  $P_A$  (et donc la densité de la couche Mo-A) a une influence sur la diffusion du Ti du substrat vers le CIGS. Pour ce faire, des mesures SIMS ont été effectuées sur les différents échantillons du lot CIGS A. L'élément choisi pour ces mesures est le Ti, qui compose 99.6% du substrat. La figure 4.10 montre les profils du ratio des signaux des éléments Ti et Se calculés à partir de ces mesures. La normalisation du signal du Ti sur celui du Se permet de comparer les différents échantillons avec moins d'erreur. On constate que pour les trois échantillons possédant un contact arrière en bicouche [Mo-B/Mo-A], le signal dans la couche de CIGS est uniquement composé du bruit de mesure. Il est donc impossible de voir une influence de la valeur de  $P_A$  sur la diffusion du Ti provenant du substrat. Concernant l'échantillon avec un contact arrière de type [Mo-B], on peut voir que le signal a une intensité supérieure d'environ 2 ordres de grandeur à celle des échantillons avec bicouche. L'allure du signal (courbe passant par un maximum) est due aux effets de matrice induits par le gradient de composition en gallium. Les mesures SIMS montrent donc que l'épaisseur de la couche de Mo joue un rôle critique sur la diffusion des impuretés vers le CIGS, ce qui ne semble pas être le cas de la pression de dépôt. On montre ainsi que le Mo possède bien des propriétés barrières, contrôlables via son épaisseur.

Cependant, le Ti n'est néfaste pour les propriétés électroniques du CIGS que s'il est

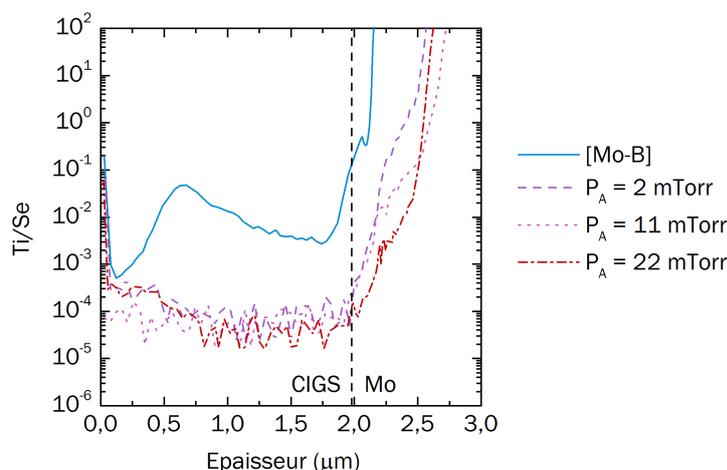


FIGURE 4.10 – Profils en profondeur du rapport des signaux SIMS des éléments Ti et Se, mesurés sur les échantillons du lot CIGS A. La ligne en pointillés verticaux indique l'interface CIGS/Mo.

présent en grande quantité [50][60]. À l'inverse, il est connu que le fer est un élément qui peut fortement dégrader la couche de CIGS. Celui-ci n'est que très minoritaire (environ 700 ppm) dans les substrats en Ti utilisés dans cette étude. De plus, ce dernier n'a pratiquement pas été détecté par mesure SIMS (signal très bruité).

Afin de caractériser la capacité des contacts arrière à bloquer la diffusion du fer, une étude complémentaire a été réalisée sur des substrats en acier. En effet, ces derniers contiennent plus de 80% de fer et le développement de cellules CIGS sur acier nécessite l'utilisation de barrières de diffusion, ce qui constitue une véritable problématique (voir chapitre 2). Sachant que l'épaisseur de 100 nm de la couche Mo-B s'avère insuffisante pour bloquer la diffusion des impuretés vers le CIGS, l'étude a été focalisée sur les contacts arrière en bicouches [Mo-B/Mo-A]. Différentes valeurs de  $P_A$  ont été comparées et les 4 échantillons ont reçu le même dépôt de CIGS. Les couches de CIGS ont ensuite été analysées par SIMS. La figure 4.11 présente les profils du ratio des signaux des éléments Fe et Se calculés à partir de ces mesures. On peut voir que comme dans le cas des substrats Ti, il n'y a pas de variation mesurable de la quantité de fer diffusant dans le CIGS lorsque  $P_A$  varie.

Ainsi, les résultats obtenus dans cette étude (avec une couche de CIGS déposée à 580°C) diffèrent du cas où le CIGS est déposé à basse température (moins de 475°C)[63]. En effet, ici la densité de la couche Mo-A (déterminée par  $P_A$ ) n'est pas un facteur qui influe de manière notable sur la diffusion des impuretés (Fe et Ti) provenant du substrat. Cela montre que pour une couche de CIGS déposée à haute température, si l'on ne souhaite pas avoir recours à une couche barrière additionnelle, il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur du contact arrière afin de réduire la diffusion des impuretés.

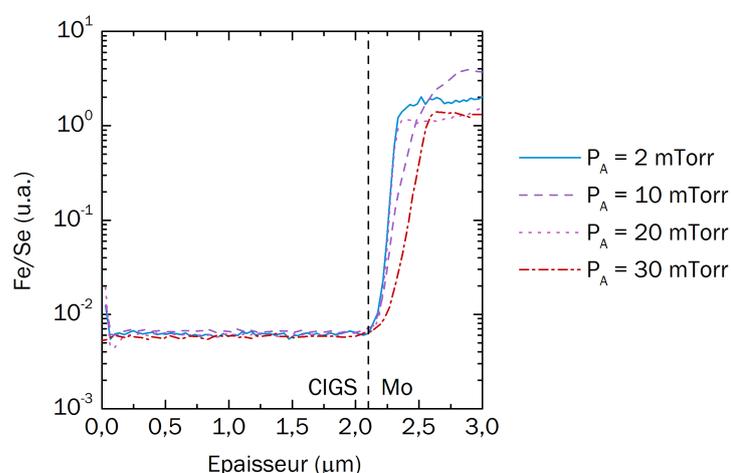


FIGURE 4.11 – Profils en profondeur du rapport des signaux SIMS des éléments Fe et Se, mesurés sur des échantillons avec contacts arrière en bicouches [Mo-B/Mo-A] déposés sur des substrats en acier inoxydable. La ligne en pointillés verticaux indique l'interface CIGS/Mo.

#### 4.3.4 Cellules solaires

L'objectif de cette étude étant de voir l'influence de la structure des contacts arrière sur les performances des cellules CIGS, des mesures  $J(V)$  sous éclairnement ont été réalisées sur des cellules complètes de  $1 \text{ cm}^2$ . La figure 4.12 présente des cartographies des différentes caractéristiques extraites de ces mesures ( $\eta$ ,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF) en fonction de la position des plaques dans la chambre de dépôt de CIGS. À titre de référence, la première série (a,b,c,d) présente les cartographies issues d'un dépôt de CIGS réalisé sur 4 substrats en verre sodocalcique identiques. La seconde série (e,f,g,h) correspond aux 4 échantillons sur substrat Ti issus du dépôt CIGS A. Tandis que le dépôt de CIGS est relativement homogène (écart de rendement moyen<sup>1</sup> d'environ 1% absolu entre échantillons) sur les 4 échantillons en verre identiques, on peut noter une nette différence entre les échantillons sur substrats Ti (écarts dépassant 3% absolus de rendement entre échantillons). Cette comparaison montre que les différences observées entre les échantillons sur Ti sont significatives et qu'elles ne proviennent pas d'inhomogénéités liées à l'équipement de dépôt. Il y a donc un effet du contact arrière sur les performances de la cellule finale.

Contrairement aux cellules réalisées sur verre, on peut voir que certaines cellules déposées sur Ti sont court-circuitées, avec un rendement inférieur à 1% et un facteur de forme de 25%. Ces court-circuits sont probablement liés à la différence de rugosité entre les substrats Ti ( $R_{RMS} \approx 80 \text{ nm}$ ) et les substrats en verre ( $R_{RMS} < 1 \text{ nm}$ ), comme expliqué au chapitre 2. Dans les statistiques présentées par la suite, les cellules court-circuitées ont été exclues des calculs car elles ne sont pas représentatives des performances moyennes.

1. valeur moyenne du rendement sur 9 cellules d'un échantillon.

Il existe un écart important de caractéristiques photovoltaïques entre les cellules réalisées sur les contacts arrières [Mo-B/Mo-A] et [Mo-B]. En effet, le rendement moyen sur la structure [Mo-B] est de 2.5%, tandis que pour le moins performant des échantillons basés sur une structure [Mo-B/Mo-A], il est de 6.7%. Des observations similaires peuvent être faites sur le  $V_{oc}$  (écart de 100 mV), le  $J_{sc}$  (10 mA/cm<sup>2</sup>) et le FF (15% absolu). Cet écart va dans le sens des observations faites sur les couches de CIGS concernant les substrats [Mo-B]. En effet, nous avons vu que ces dernières sont moins bien cristallisées (tailles des grains et des cristallites réduites) et que leur orientation (220/204) est moins marquée. De plus, les mesures SIMS montrent qu'un contact arrière de ce type bloque beaucoup moins la diffusion du Ti provenant du substrat. Enfin, 4 cellules sur 9 de cet échantillon sont court-circuitées. Il est donc évident que la couche Mo-B seule ne peut suffire à constituer un contact arrière pour les cellules CIGS sur substrats en Ti.

La pression  $P_A$  utilisée pendant le dépôt de la couche Mo-A a aussi un effet sur les performances des cellules. Le rendement moyen des cellules de l'échantillon pour lequel  $P_A = 2$  mTorr est de 6.7%, alors qu'il est de 7.7% pour  $P_A = 11$  mTorr. Néanmoins cette différence doit être considérée avec prudence, car nous avons vu que l'écart moyen de rendement sur des substrats identiques en verre est de l'ordre de 1% absolu. De plus, il faut tenir compte du fait que 4 cellules sur 9 sont court-circuitées sur l'échantillon pour lequel  $P_A = 11$  mTorr. L'échantillon à  $P_A = 22$  mTorr possède un rendement moyen de 9%, ce qui est significativement supérieur à ceux réalisés à  $P_A = 11$  mTorr et  $P_A = 2$  mTorr. De plus, il est exempt de court-circuits. Les écarts moyens absolus de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  et FF avec la variation de  $P_A$  entre 2 mTorr et 22 mTorr sont respectivement de 40 mV, 2 mA/cm<sup>2</sup> et 8%. Ainsi, ce sont toutes les caractéristiques qui semblent affectées par la variation de  $P_A$ . De plus, on montre que ce paramètre permet d'atteindre des rendements de l'ordre de 10% sur substrats en Ti sans apport de sodium, ce qui représente un gain de plus de 3.5% absolus par rapport à la référence. Concernant l'échantillon à  $P_A = 22$  mTorr, il est toutefois important de noter que le taux de Cu mesuré en EDX est inférieur aux autres échantillons (voir tableau 4.1). Afin de s'assurer que cet écart de composition n'est pas en cause dans les variations de rendement, il est donc nécessaire de reproduire l'expérience et de varier les points de mesure.

Des dépôts de CIGS (B, C et D) ont été effectués sur d'autres lots d'échantillons, en variant les valeurs de  $P_A$  et les positions des échantillons, tout en conservant un échantillon de référence ( $P_A \approx 2$  mTorr). La figure 4.13 présente les valeurs moyennes des caractéristiques photovoltaïques extraites des mesures  $J(V)$  sous éclairement réalisées sur les 4 lots d'échantillons. Les moyennes sont déterminées sur un maximum de 9 cellules de 1 cm<sup>2</sup> pour chaque échantillon, les cellules court-circuitées (FF = 25%) ayant été écartées des calculs.

Les valeurs étant assez dispersées, on ne peut pas identifier de tendance claire. Néanmoins, d'un point de vue général, il semble que les performances photovoltaïques soient meilleures lorsque  $P_A$  est compris entre 10 mTorr et 20 mTorr. Cela est visible autant sur le  $V_{oc}$  que sur le  $J_{sc}$ , le FF et le rendement. De plus, ces mesures montrent que  $P_A$  a une influence notable sur les performances des cellules photovoltaïques. En effet, le fait de modifier  $P_A$  permet de faire varier les rendements sur environ 2% absolus pour tous les dépôts de CIGS (A, B, C et D).

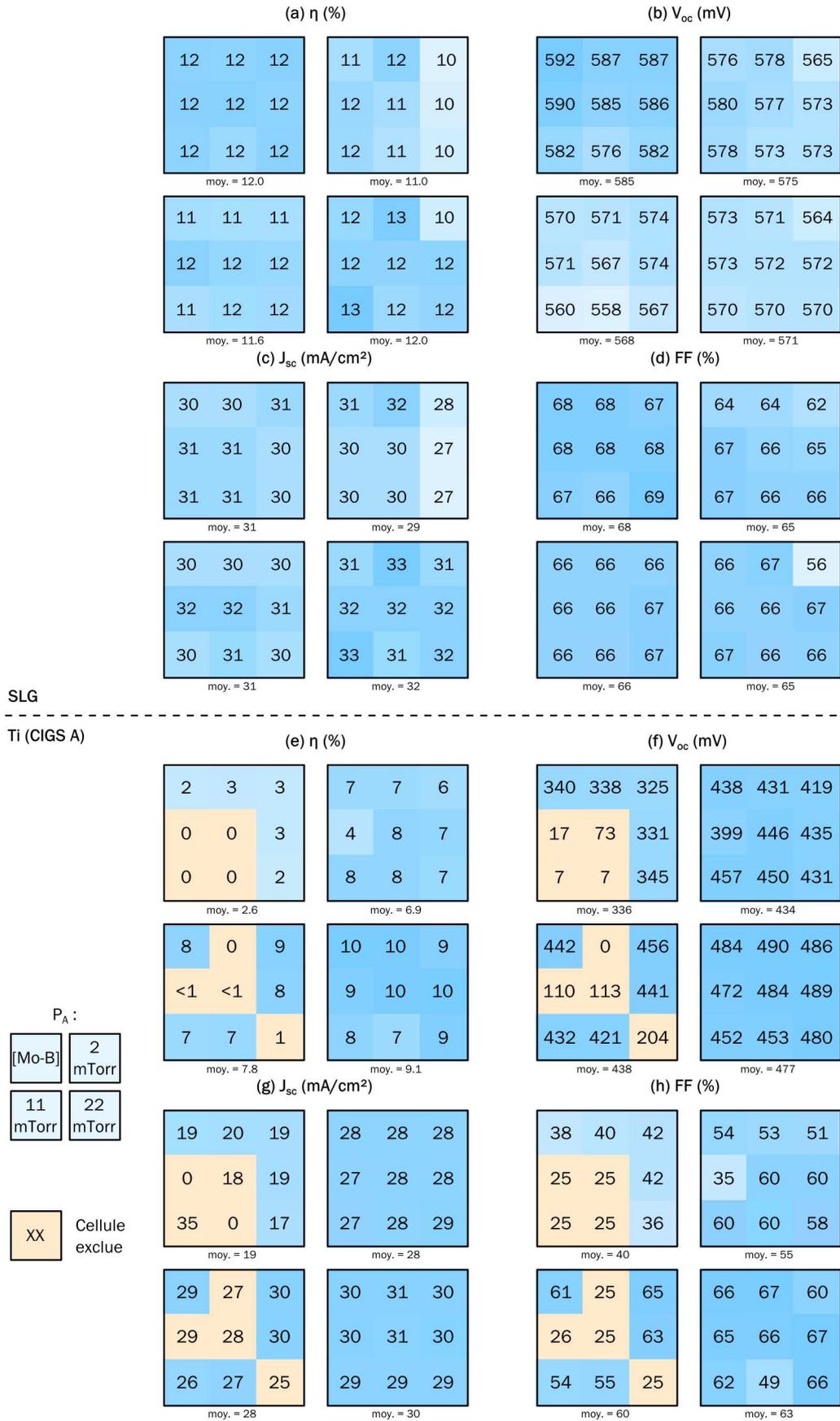


FIGURE 4.12 – Cartographies des caractéristiques photovoltaïques des cellules sur verre SLG et Ti (dépôt CIGS A).

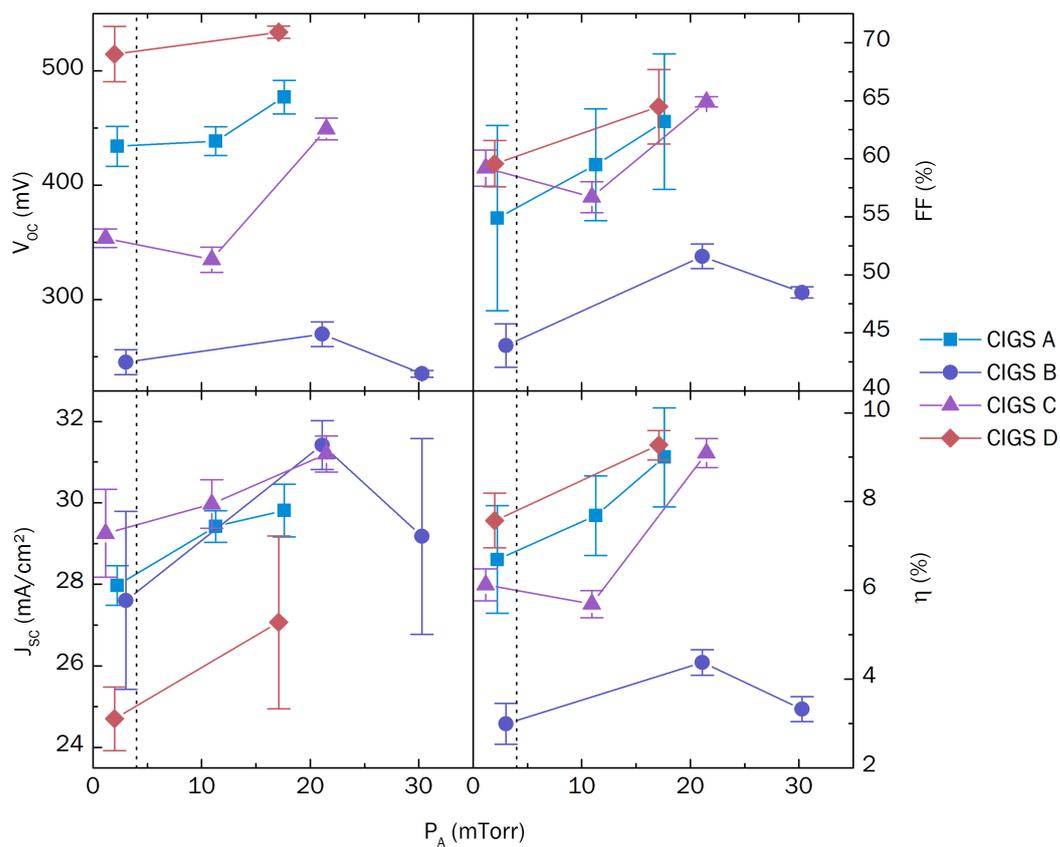


FIGURE 4.13 – Valeurs moyennes des caractéristiques photovoltaïques ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-A/Ti] en fonction de la pression  $P_A$  utilisée pour déposer la couche Mo-A. Les valeurs sont extraites de 4 dépôts de CIGS (A,B,C,D) réalisés sur différents jeux d'échantillons. Les lignes verticales en pointillés séparent les échantillons de référence (à gauche) des autres. La série D ne contient que 2 points car les deux autres échantillons n'étaient pas fonctionnels.

La forte dispersion des données est due aux variations de qualité et de composition de la couche de CIGS entre les différents dépôts. On peut voir que les échantillons de référence (situés à gauche des lignes en pointillés) ont des caractéristiques très variées alors qu'ils correspondent à des conditions très proches de dépôt du contact arrière (malgré quelques écarts de  $P_A < 1$  mTorr). Le  $V_{oc}$  est la caractéristique qui est fluctue le plus entre les différents dépôts de CIGS. Il existe des écarts entre ces échantillons de référence de l'ordre de 150 mV pour le  $V_{oc}$ , 2-3 mA/cm<sup>2</sup> pour le  $J_{sc}$ , 10% pour le FF et 2% pour le rendement. L'utilisation de ces échantillons de référence permet d'effectuer une normalisation des valeurs mesurées, comme cela a été fait dans le cas des mesures de DRX. Il est donc possible de réduire ces effets de dispersion dûs aux variations des propriétés de la couche de CIGS.

Les valeurs normalisées sont présentées dans la figure 4.14. La première observation que l'on peut faire est que toutes les caractéristiques ont tendance à augmenter lorsque  $P_A$  croît jusqu'à environ 20 mTorr, puis se stabilisent, voire baissent (cas du  $V_{oc}$ ) à  $P_A = 30$  mTorr. À  $P_A = 22$  mTorr, le rendement de conversion atteint 1.5 fois la valeur de l'échantillon de référence, ce qui montre un effet important de la pression de dépôt de la couche Mo-A. Les échantillons issus de différents dépôts de CIGS suivent approximativement la même tendance. Cependant on peut remarquer que l'échantillon à  $P_A = 11$  mTorr de la série CIGS C possède un  $V_{oc}$ , un FF et un rendement inférieurs à la référence, ce qui est en dehors de la tendance générale.

L'augmentation bénéfique de l'orientation cristalline (220/204) du CIGS (voir figure 4.9) pourrait expliquer l'augmentation de FF et de  $V_{oc}$  [17][89][16] entre la référence et les échantillons autour de  $P_A = 10$  mTorr. De la même manière, la baisse d'orientation (220/204) entre  $P_A = 20$  mTorr et  $P_A = 30$  mTorr peut expliquer la baisse de performance sur cette plage. Cependant, les meilleurs rendements sont obtenus entre  $P_A = 15$  mTorr et  $P_A = 22$  mTorr, bien que l'orientation (220/204) soit moins prononcée qu'à  $P_A = 11$  mTorr. De plus, l'effet bénéfique de l'orientation préférentielle (220/204) est à relativiser. En effet, une étude de Chaisitsak *et al.* a montré qu'un ratio d'orientation (220/204)/(112) trop élevé dégrade les performances photovoltaïques des cellules CIGS. Cela semble dû à une diffusion trop importante du Cd dans le CIGS lors du dépôt de la couche de CdS par bain chimique [15]. Ainsi, bien que l'orientation cristalline du CIGS soit un paramètre à prendre en compte pour expliquer la variation des performances photovoltaïques avec  $P_A$ , celui-ci ne permet pas de tout expliquer.

Nous avons vu que la composition en cuivre pouvait subir des variations sur certains échantillons. Afin de voir s'il existe un lien entre le taux de cuivre  $y$  et les rendements des cellules, des mesures par EDX ont été réalisées sur les couches de CIGS. La figure 4.15 présente le rendement moyen des cellules en fonction du taux de cuivre moyen mesuré par EDX. On constate premièrement que pour chaque dépôt de CIGS, le taux de cuivre présente des écarts de plus de 5% absolus. Cette inhomogénéité en cuivre est inhérente à l'équipement de dépôt utilisé. Cependant comme précisé auparavant, dans cette gamme de taux de cuivre l'effet sur les rendements est très limité avec du CIGS co-évaporé [29]. De plus, nous avons vu que les caractéristiques photovoltaïques sont homogènes lorsque le dépôt de CIGS est réalisé sur 4 plaques de verre.

Concernant la dépendance du rendement envers le taux de cuivre pour un dépôt de

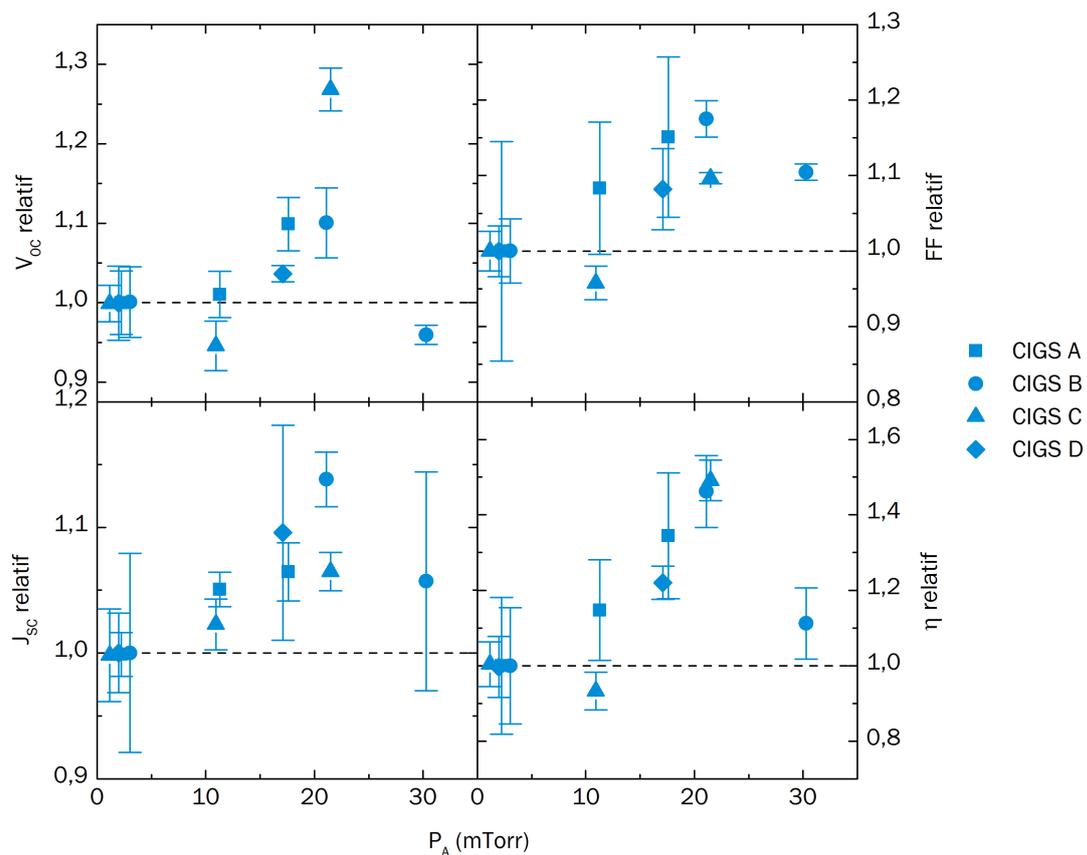


FIGURE 4.14 – Caractéristiques photovoltaïques normalisées ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-A/Ti] en fonction de la pression  $P_A$  utilisée pour déposer la couche Mo-A. Les valeurs sont extraites de 4 dépôts de CIGS (A,B,C,D) réalisés sur différents jeux d'échantillons, et normalisées par rapport à la valeur de l'échantillon de référence ( $P_A \simeq 2$  mTorr). La série D ne contient que 2 points car les autres échantillons ne sont pas fonctionnels.

CIGS donné, on constate que pour les CIGS A et C aucune tendance n'est visible. En effet, les deux séries subissent de grandes variations de rendement moyen, passant par des maximums correspondant à des taux de cuivre très différents ( $y = 83\%$  pour le CIGS A et  $y = 78\%$  pour le CIGS B). Le taux de cuivre ne paraît donc pas corrélé aux variations de rendement observées. Pour le CIGS B, le rendement semble meilleur quand  $y$  augmente. Cela suggère qu'il y a un éventuel effet du taux de cuivre sur ces échantillons, bien que l'amplitude de variation de rendement ne dépasse pas 1%. Cette étude de composition montre donc que les inhomogénéités de taux de cuivre ne constituent pas le facteur principal de variation des performances.

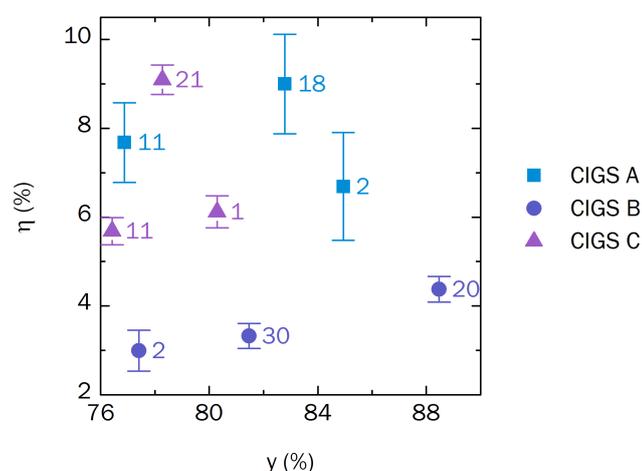


FIGURE 4.15 – Rendement moyen  $\eta$  des cellules en fonction du taux de cuivre moyen  $y$  mesuré par EDX dans la couche de CIGS. Les nombres situés à droite des points sont les valeurs de  $P_A$  pour chaque échantillon, exprimées en mTorr.

Les mesures  $J(V)$  sous obscurité permettent d'obtenir davantage d'information sur la qualité des dispositifs photovoltaïques. La figure 4.16 présente les valeurs des résistances série ( $R_s$ ) et parallèle ( $R_{sh}$ ), ainsi que du facteur d'idéalité  $n$  et du courant de saturation ( $J_0$ ) extraites de ces mesures, sur les séries CIGS A, B, C et D. Concernant  $R_s$ , on peut remarquer un écart important au niveau des échantillons de référence, notamment entre le CIGS D et les autres. En effet,  $R_s$  est extrêmement élevée pour cette série, étant de l'ordre de  $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . La variation de  $R_s$  avec  $P_A$  n'est pas clairement visible, mais elle semble globalement diminuer lorsque la pression augmente jusqu'à environ 20 mTorr. Une variation de l'ordre de  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  peut avoir un effet important sur le facteur de forme et le courant en court-circuit, comme expliqué dans le chapitre 3. Ainsi, il est possible que ces différences de  $R_s$  soient significatives. Concernant le  $R_{sh}$ , les valeurs moyennes ont toutes un ordre de grandeur supérieur ou égal à plusieurs centaines de  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Comme nous l'avons vu au chapitre 3, à ces ordres de grandeur l'influence de la résistance parallèle est faible. Il est donc peu probable que des effets de court-circuit soient à l'origine des variations de performances mesurées lorsque  $P_A$  varie. On peut aussi noter qu'il existe une forte variation des valeurs de  $R_{sh}$  pour certains échantillons. Cela montre que sur

un même échantillon (contenant 9 cellules), les court-circuits sont localisés. Cela peut provenir de l'état de surface des substrats en Ti, qui malgré le polissage présentent des imperfections. De plus, il faut tenir compte du fait que la valeur moyenne de  $R_{sh}$  calculée ne tient pas compte des cellules complètement court-circuitées et inopérantes.

Une forte variation du courant de saturation est aussi présente entre les échantillons de référence des différentes séries. On peut voir qu'il y a 2 ordres de grandeur d'écart entre les séries B et D. Cela explique les forts écarts de  $V_{oc}$  visibles sur la figure 4.13. Pour les 4 séries, on remarque que les valeurs de  $J_0$  ont tendance à légèrement baisser lorsque la pression augmente. Cette baisse de  $J_0$  va dans le sens de l'augmentation de  $V_{oc}$  observée sous éclaircissement. Concernant le facteur d'idéalité  $n$ , les séries A et B ont des valeurs supérieures à 2, ce qui rend l'interprétation difficile. De telles valeurs peuvent être dues à la prédominance des résistances parasites sur la diode, qui empêchent d'extraire correctement les caractéristiques de cette dernière. Comme pour le courant de saturation,  $n$  a tendance à baisser lorsque  $P_A$  augmente, ce qui peut aussi expliquer la variation de  $V_{oc}$ . Enfin, pour l'échantillon à  $P_A = 30$  mTorr (série B), l'augmentation de  $R_s$  (par rapport à  $P_A = 22$  mTorr) permet d'expliquer la baisse simultanée de FF et de  $J_{sc}$  observée sous éclaircissement.

Comme pour les mesures sous éclaircissement, les valeurs extraites des mesures sous obscurité ont été normalisées par rapport à l'échantillon de référence de chaque série. Les valeurs obtenues sont présentées dans la figure 4.17. On peut voir apparaître une tendance concernant la résistance série. En effet, celle-ci décroît jusqu'à  $P_A = 17$  mTorr, puis remonte jusqu'à 30 mTorr pour atteindre une valeur proche de la référence. Cette tendance est l'inverse de celles du rendement, du FF, du  $V_{oc}$  et du  $J_{sc}$ , qui augmentent lorsque  $P_A$  augmente entre la référence et environ 20 mTorr, puis se stabilisent ou baissent à  $P_A = 30$  mTorr (voir figure 4.14). Dans le cas du FF et du  $J_{sc}$ , ces variations de résistance série peuvent expliquer le changement de performances en fonction de  $P_A$ . La première supposition que l'on peut faire est que cette variation de  $R_s$  est liée à une variation de la résistance électrique du contact arrière avec  $P_A$ . En reprenant la figure 4.6, on voit que la résistance de couche du contact arrière [Mo-B/Mo-A] augmente constamment quand  $P_A$  augmente. Ce n'est donc pas en accord avec la variation de résistance série mesurée ici. On peut donc conclure que la baisse de  $R_s$  sur la plage [2 mTorr:22 mTorr] est due à un effet résistif différent de la résistance propre de la couche de Mo.

La variation de résistance série peut aussi être liée au changement d'orientation cristalline de la couche de CIGS. En effet, dans une étude précédente du NREL [17], il a été montré qu'une orientation (220/204) plus importante de la couche de CIGS induit une baisse de la résistance série du dispositif photovoltaïque. De plus, des travaux récents du KIST ont démontré que l'orientation cristalline du CIGS influe sur la réaction du Cd et du CIGS pendant le dépôt de CdS. Il en résulte une concentration réduite en niveaux électroniques profonds chargés à l'interface CdS/CIGS et la réduction de la barrière de potentiel associée. Cela entraîne une réduction de la résistance série de la cellule solaire lorsque l'orientation (220/204) augmente [16]. Dans la présente étude, nous montrons que pour  $P_A = 11$  mTorr, qui correspond au maximum d'orientation (220/204) du CIGS, la résistance série est plus faible que pour les échantillons déposés en utilisant  $P_A < 11$  mTorr et  $P_A = 30$  mTorr et pour lesquelles le CIGS est moins orienté (220/204). Cepen-

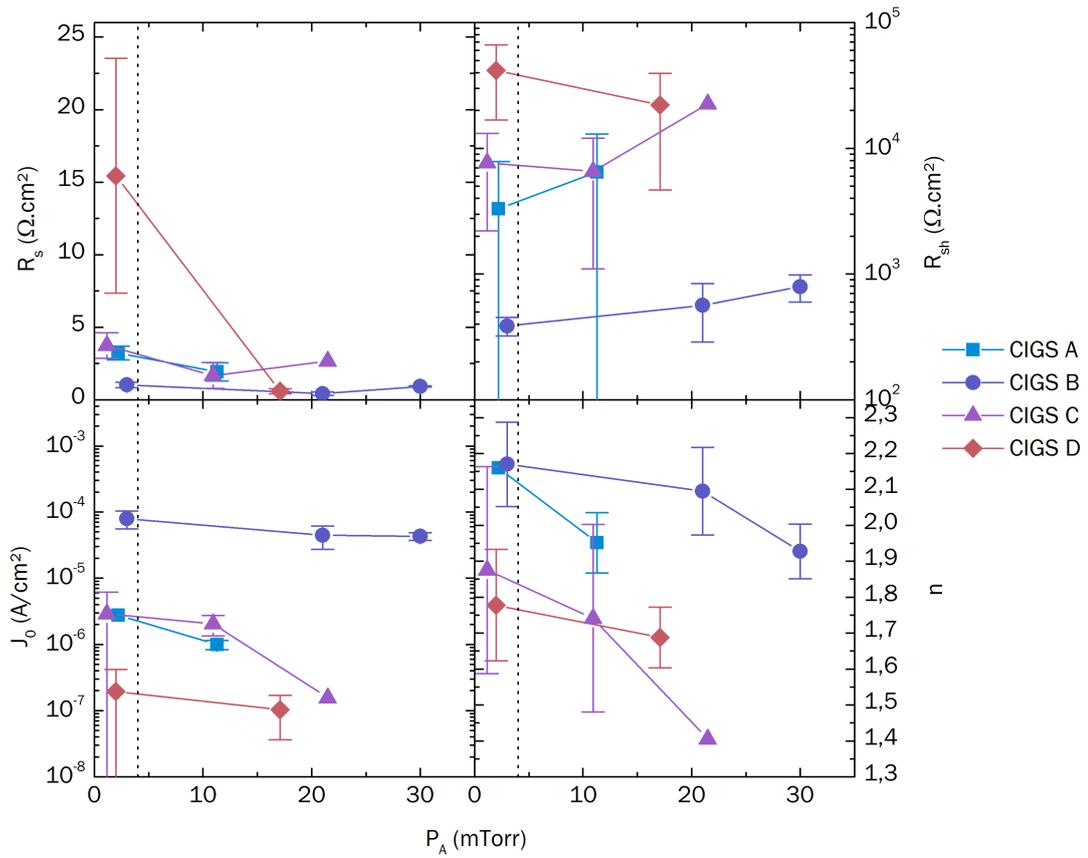


FIGURE 4.16 – Valeurs moyennes des caractéristiques ( $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $J_0$  et  $n$ ) extraites de mesures  $J(V)$  sous obscurité de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-A/Ti] en fonction de la pression  $P_A$  utilisée pour déposer la couche Mo-A. Les valeurs sont extraites de 4 dépôts de CIGS (A, B, C et D) réalisés sur différents jeux d'échantillons.

dant, des valeurs de résistance série inférieures sont obtenues à 17 mTorr et 22 mTorr, bien que le CIGS de ces échantillons soit moins orienté (220/204). On peut donc supposer que l'orientation du CIGS n'est pas le seul facteur de variation de la résistance série des dispositifs.

Dans des travaux de Zhu *et al.*, des variations de  $R_s$  ont déjà été observées lorsque les conditions de dépôt (notamment la pression) du contact arrière en Mo étaient modifiées [90]. Dans cette étude, les variations de  $R_s$  étaient attribuées à la formation d'une couche de  $\text{MoSe}_2$  à l'interface CIGS/Mo pendant le dépôt du CIGS. En effet, la présence de  $\text{MoSe}_2$  à l'interface CIGS/Mo est connue pour permettre de former un contact ohmique, évitant la formation d'une barrière Schottky [69]. La dépendance de la formation de cette couche de  $\text{MoSe}_2$  envers les propriétés structurales de la couche de Mo a aussi été démontrée par d'autres groupes [86][14]. Dans les présents travaux, nous avons montré (figure 4.5) que la morphologie de surface du contact arrière est indirectement affectée par la modification de  $P_A$ . Ainsi, un composant résistif lié à la formation du  $\text{MoSe}_2$  à l'interface CIGS/Mo pourrait être impliqué dans la variation de  $R_s$  observée.

Concernant la résistance parallèle, nous avons vu que celle-ci est située dans des ordres de grandeur tels que son influence sur les propriétés de la cellule photovoltaïque est très faible. De plus, on voit que pour les trois séries de CIGS étudiées, les valeurs de la résistance parallèle de tous les échantillons restent dans le même ordre de grandeur que l'échantillon de référence. Le courant de saturation varie lorsque  $P_A$  augmente, comme déjà observé dans la figure 4.16. On peut voir que sa valeur est toujours légèrement plus faible que la référence lorsque  $P_A$  est supérieure à 2 mTorr. On peut aussi noter que le minimum de  $J_0$  ( $P_A = 11$  mTorr) coïncide avec l'échantillon ayant l'orientation (220/204) la plus marquée. Cependant, en tenant compte des incertitudes de mesure il est difficile de tirer une conclusion claire sur ce point. Enfin, la normalisation des valeurs du facteur d'idéalité n'apporte pas beaucoup d'information complémentaire. Néanmoins, elle confirme que l'augmentation de  $P_A$  permet de réduire  $n$  par rapport à la référence. Cet effet peut être lié à la variation d'orientation cristalline de la couche de CIGS. En effet, une orientation (220/204) plus importante peut mener à une réduction des recombinaisons à l'interface CdS/CIGS du fait de la diminution de niveaux profonds dans cette zone [16]. Cependant, cette supposition n'explique pas la valeur de  $n$  à  $P_A = 30$  mTorr. La variation de  $n$  avec  $P_A$  est de l'ordre de 10% relatifs, ce qui reste faible par rapport aux autres caractéristiques.

### Substrats en acier inoxydable

Dans le but de comparer les performances de cellules réalisées sur des substrats en titane et en acier inoxydable, les dispositifs réalisés sur acier (voir l'étude sur la diffusion du fer) ont été complétés et mesurés par  $J(V)$ . Notons que nous présentons ici une étude préliminaire basée sur une seule série d'échantillons (un seul dépôt de CIGS). Dans le but de réaliser une analyse statistique approfondie, une multiplication des points expérimentaux s'avère donc nécessaire. Néanmoins cette première étude permet de comparer les performances entre les substrats acier et Ti.

La figure 4.18 présente les valeurs des caractéristiques électriques mesurées sous

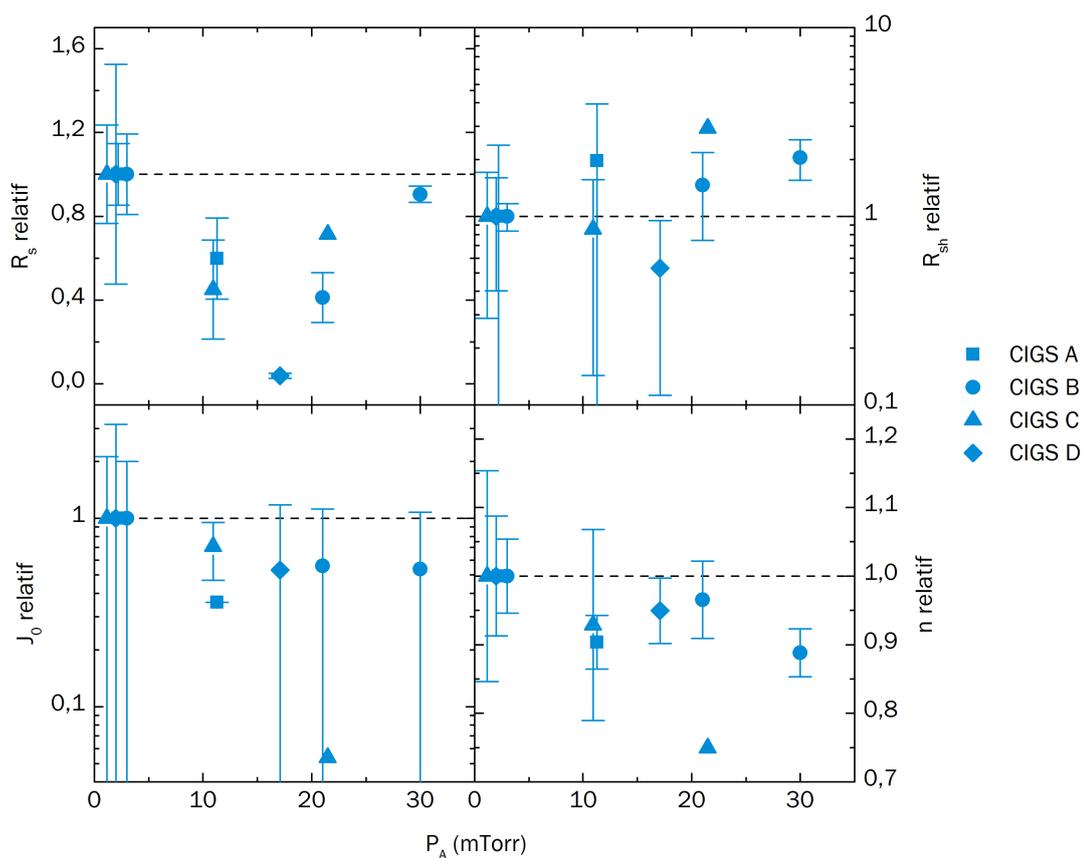


FIGURE 4.17 – Caractéristiques normalisées ( $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $J_0$  et  $n$ ) extraites de mesures  $J(V)$  sous obscurité de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-A/Ti] en fonction de la pression  $P_A$  utilisée pour déposer la couche Mo-A. Pour chaque série, les valeurs ont été normalisées par rapport à l'échantillon de référence. Les valeurs sont extraites de 3 dépôts de CIGS (A, B, C et D) réalisés sur différents jeux d'échantillons.

éclairage ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) et sous obscurité ( $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $J_0$  et  $n$ ) sur ces cellules. On peut voir que le rendement de l'échantillon de référence est inférieur d'environ 1% absolu à celui obtenu en moyenne sur les substrats en Ti. De même, le facteur de forme est inférieur d'environ 10% absolu et le  $J_{sc}$  d'environ 4 mA/cm<sup>2</sup>. L'écart de  $V_{oc}$  est moins marqué. Ces différences peuvent s'expliquer par la diffusion du fer provenant du substrat vers le CIGS dans le cas des substrats en acier. De plus, ces derniers sont plus rugueux (rugosité RMS d'environ 280 nm) que les substrats en Ti, ce qui est plus propice à l'apparition de court-circuits.

Contrairement aux substrats en Ti, l'échantillon à  $P_A = 10$  mTorr possède des caractéristiques nettement inférieures à la référence. L'écart est particulièrement marqué au niveau du  $V_{oc}$ , qui est en moyenne inférieur de plus de 50 mV aux autres échantillons. De la même manière, la résistance série de cet échantillon atteint une valeur moyenne de plus de 60  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>. Enfin, la valeur calculée de  $n$  est elle aussi incohérente ( $n=6$ ), ce qui est dû à la prédominance de la résistance série. Ces différentes observations suggèrent que cet échantillon aie subi une dégradation et qu'il ne soit donc pas représentatif de l'effet réel du contact arrière.

Concernant les échantillons pour lesquels  $P_A = 20$  mTorr et  $P_A = 30$  mTorr, il existe une nette amélioration des performances par rapport à la référence. En effet, le courant augmente d'environ 3 mA/cm<sup>2</sup> et le facteur de forme de plus de 10%, ce qui entraîne un rendement supérieur d'environ 2.5% absolu. Ainsi, la meilleure cellule obtenue sur substrats acier sans apport de sodium a un rendement de 8.8%. Le  $V_{oc}$  semble moins affecté que dans l'étude sur substrats en Ti.

Les variations de facteur de forme et de courant s'expliquent bien par la variation de résistance série. On peut aussi remarquer que pour  $P_A = 30$  mTorr, la valeur de  $R_s$  est meilleure que pour  $P_A = 20$  mTorr, ce qui diffère des résultats sur substrats en titane. Concernant la résistance parallèle, celle-ci ne varie pas de manière significative avec  $P_A$ . De plus, sa valeur étant de l'ordre de plusieurs k $\Omega$ .cm<sup>2</sup> pour tous les échantillons, elle n'est pas déterminante dans les variations de facteur de forme et de  $V_{oc}$ . Enfin, les caractéristiques de la diode ( $n$  et  $J_0$ ) varient peu avec  $P_A$ . Néanmoins, elles semblent sensiblement meilleures à  $P_A = 20$  mTorr.

Il ressort de cette analyse que la modification de  $P_A$  permet aussi d'optimiser le contact arrière pour des substrats en acier. De meilleures performances sont ainsi obtenues lorsque  $P_A$  est supérieure à 10 mTorr, avec un gain de rendement dépassant 2.5% absolu. Contrairement aux substrats Ti, il semble que les performances restent élevées lorsque  $P_A = 30$  mTorr. Afin de comprendre davantage les différences entre substrats acier et titane, une multiplication des échantillons et des points de mesure serait donc nécessaire.

Enfin, afin d'illustrer plus clairement l'amélioration des performances photovoltaïques induite par l'optimisation des conditions de dépôt du contact arrière, la figure 4.19 compare les courbes  $J(V)$  des meilleures cellules obtenues pour les échantillons de référence (2 mTorr), les échantillons optimisés et un échantillon réalisé sur verre. Les deux types de substrats (Ti et acier) sont comparés. On peut y voir que sur substrats acier, l'effet du contact arrière apparaît surtout sur le courant et le facteur de forme (typique de la variation de résistance série), tandis que sur substrats en titane, le  $V_{oc}$  est aussi influencé.

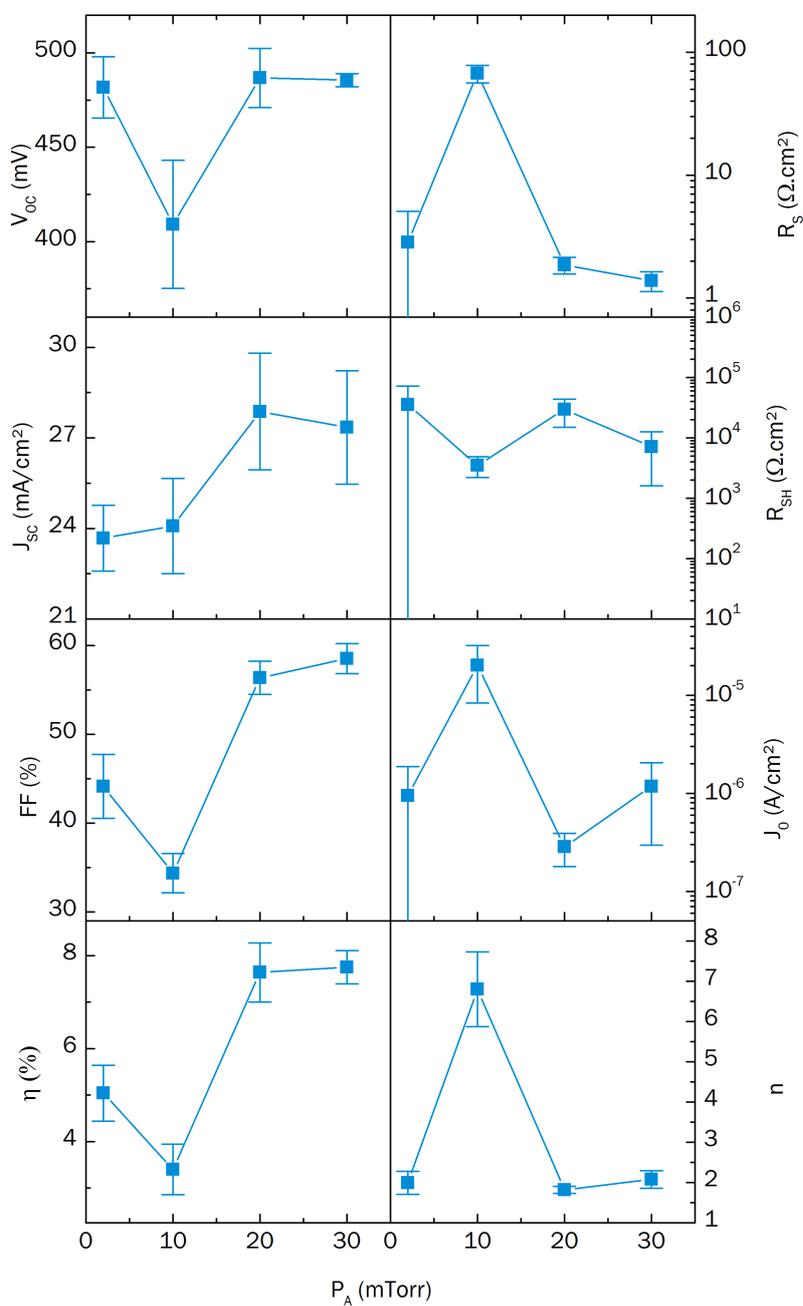


FIGURE 4.18 – Caractéristiques mesurées sous éclaircment ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) et sous obscurité ( $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $J_0$  et  $n$ ) de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-A/Ti/Acier inoxydable] en fonction de la pression  $P_A$  utilisée pour déposer la couche Mo-A. Les 4 échantillons sont issus du même dépôt de CIGS.

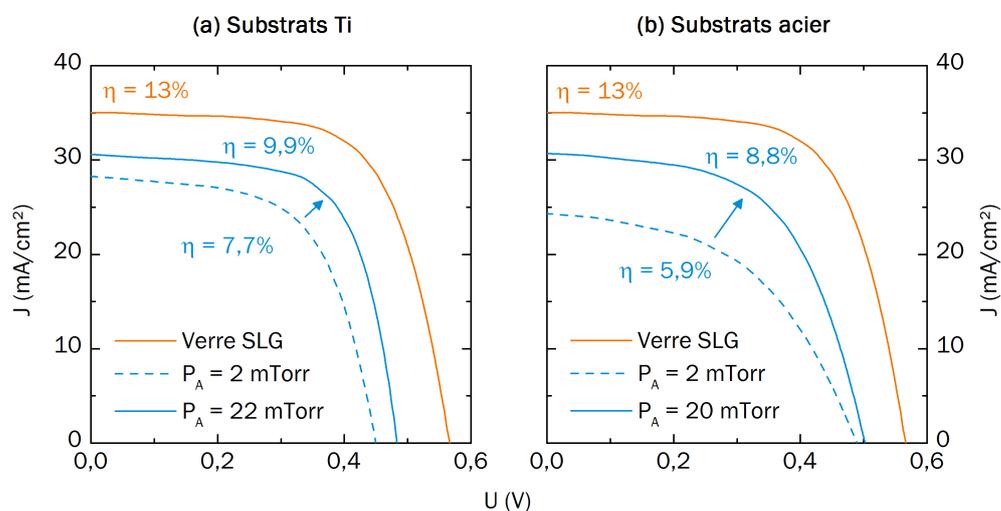


FIGURE 4.19 – Courbes  $J(V)$  des meilleures cellules obtenues sur des échantillons avec bicouches [Mo-B/Mo-A] de référence ( $P_A = 2$  mTorr, ligne en pointillés) et avec la pression  $P_A$  donnant les meilleurs résultats (courbe bleue continue), comparées à une courbe mesurée sur une cellule déposée sur verre sodo-calcique (courbe verte). Les deux types de substrats, a) Ti et b) acier inoxydable sont comparés.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, différentes propriétés des couches minces (Mo-A) de Mo (masse volumique, porosité, contraintes résiduelles, réflexion optique, résistance électrique, morphologie, propriétés cristallines) ont été étudiées en fonction de la pression  $P_A$  utilisée pendant le dépôt par pulvérisation cathodique. Les résultats obtenus ont confirmé des études antérieures, mais aussi apporté des connaissances complémentaires, notamment au niveau des micro-contraintes déterminées en DRX et du dépôt des couches sur substrats Ti. Ainsi, nous avons vu que l'utilisation d'une pression supérieure ou égale à 10 mTorr permet d'obtenir une couche sans contraintes résiduelles.

L'effet de l'ajout d'une seconde couche de Mo (Mo-B) de 100 nm d'épaisseur a ensuite été étudié du point de vue des propriétés optiques et électriques. Nous avons ainsi démontré que cette couche supérieure permet d'assurer les bonnes propriétés optiques et électriques du contact arrière. À travers les analyses au MEB, il a aussi été observé que la morphologie de la couche Mo-B (et donc la morphologie de surface du contact arrière) est affectée par celle de la couche inférieure. Cela a plusieurs conséquences. Les mesures en DRX ont montré que l'orientation cristalline du CIGS est affectée par ces changements de morphologie de surface. De plus, une forte variation de la résistance série en fonction de  $P_A$  a été observée via les mesures  $J(V)$  sous obscurité, celle-ci passant par un minimum entre 15 mTorr et 20 mTorr. Cet effet est partiellement expliqué par la variation d'orientation cristalline du CIGS. Une autre contribution à ces variations de  $R_s$  est supposée provenir du changement de morphologie de surface du contact arrière,

---

qui peut induire un changement de la résistance de contact CIGS/Mo (par exemple en agissant sur la formation du  $\text{MoSe}_2$ ).

Il résulte de ces changements une variation importante des performances photovoltaïques du dispositif. Ainsi, le changement de pression de dépôt de la couche inférieure (Mo-A) du contact arrière peut mener à des gains de 50% relatifs de rendement. Dans les conditions de référence (quasi-équivalentes à un monocouche comme expliqué précédemment), le rendement moyen d'une cellule est de 7%. Avec un bicouche optimisé en variant  $P_A$ , des rendements de 10% ont pu être obtenus sur certaines cellules. On montre donc que sans apport de sodium et sur substrat métallique, les conditions de dépôt de la couche inférieure ont un effet critique sur les performances de la cellule.

En revanche, il a aussi été montré que le changement de morphologie du contact arrière en bicouches n'affecte que très peu la morphologie du CIGS et la taille des cristallites. De même, la diffusion des impuretés provenant du substrat (Ti ou Fe) n'est pas influencée par la densité de la couche Mo-A lorsque le CIGS est déposé avec notre procédé standard. Cela s'explique par la haute température utilisée [63].

En comparant des structures de contacts arrière [Mo-B] et [Mo-B/Mo-A], nous avons montré que malgré les bonnes propriétés optiques et électriques qu'apporte la couche Mo-B de 100 nm d'épaisseur, elle ne peut pas suffire à constituer le contact arrière. En effet, cela mène à la formation d'une couche de CIGS d'une moins bonne qualité cristalline. De plus, comme le montrent les mesures SIMS, dans cette configuration les impuretés (Ti) diffusent beaucoup plus vers le CIGS que dans une configuration en bicouche.

Enfin, l'effet bénéfique de l'utilisation d'une pression  $P_A$  élevée (supérieure à 10 mTorr) semble aussi être valable pour les substrats en acier, permettant d'obtenir des gains de 2.5% absolus en rendement sans apport de sodium.



## Chapitre 5

# Apport de sodium

### Sommaire

---

<b>5.1 Introduction</b> . . . . .	<b>101</b>
<b>5.2 Procédure expérimentale</b> . . . . .	<b>102</b>
5.2.1 Contacts arrières . . . . .	102
5.2.2 CIGS et cellules solaires . . . . .	104
<b>5.3 Résultats</b> . . . . .	<b>104</b>
5.3.1 Comparaison entre Mo-A et Mo-N . . . . .	104
5.3.2 Couches de CIGS . . . . .	116
5.3.3 Cellules solaires . . . . .	124
<b>5.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>133</b>

---

## 5.1 Introduction

L'étude précédente a permis d'identifier les différents effets des conditions d'élaboration des contacts arrières en bicouches de Mo. Au terme de cette première partie, l'amélioration de la qualité des cellules via la modification de la pression utilisée pendant le dépôt de la couche inférieure (Mo-A) a été montrée. Ainsi, le rendement maximal obtenu après optimisation est d'environ 10% sur substrats Ti et d'environ 9% sur substrats en acier. Il subsiste donc encore un écart de rendement de plus de 3% avec les meilleures cellules obtenues sur substrats en verre ( $\eta=13\%$ ) avec le même procédé de dépôt du CIGS. Cette différence importante peut être liée à l'absence de sodium dans les substrats métalliques. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 que cet élément est très bénéfique pour les performances des cellules CIGS et qu'il est présent dans le verre sodocalcique à hauteur d'environ 13% massiques ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). L'apport de sodium constitue donc l'étape suivante dans la recherche de meilleurs rendements sur substrats métalliques.

Dans le chapitre 2, nous avons exposé les différentes stratégies permettant d'incorporer le sodium dans le CIGS. La plupart d'entre elles nécessitent l'ajout de couches supplémentaires (précurseurs) avec des matériaux différents ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ ), où encore d'étapes

additionnelles en fin de procédé de dépôt de CIGS (méthode PDT). Nous avons aussi vu qu'une solution plus récente consiste à doper directement le contact arrière en Mo avec du sodium, le transformant ainsi en couche précurseur. La couche dopée ainsi formée est appelée Mo:Na. Cette dernière est directement déposée par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Mo:Na. Elle est donc élaborée en utilisant exactement le même type d'équipement et de procédé qu'une couche de Mo standard, ce qui ne nécessite aucun investissement hormis la cible elle-même. Cette stratégie d'incorporation du sodium est particulièrement en accord avec les objectifs de ces travaux de thèse. En effet, nous cherchons à réaliser un contact arrière en Mo qui soit adapté à toutes les problématiques des substrats métalliques, sans avoir recours à des couches additionnelles.

L'élaboration de couches de Mo:Na est relativement récente, les premiers articles scientifiques sur ce sujet datant de 2011 [67][91]. Dans les études publiées jusqu'à maintenant sur l'utilisation du Mo:Na, seuls quelques aspects ont été explorés. Tout d'abord, l'utilisation du Mo:Na a été comparée à des méthodes d'incorporation plus classiques [91][67][92]. Les effets de l'épaisseur de cette couche (et donc la quantité de sodium disponible) sur la diffusion du sodium dans le CIGS ont aussi été étudiés [67][91]. Enfin, une étude de Blösch *et al.* a comparé l'utilisation de contacts arrières à base de Mo:Na possédant différentes concentrations en sodium, comprises entre 3% et 10% massiques.

Afin de poursuivre la logique des présents travaux de thèse, il a été décidé de reprendre l'étude du chapitre précédent, en incorporant du sodium dans la couche Mo-A. Cela permet de comparer directement les structures des contacts arrières avec et sans sodium. De plus, aucune étude n'a été publiée concernant l'effet des conditions de dépôt de la couche de Mo:Na sur sa capacité à servir de précurseur de sodium pour le CIGS. Cette approche est cohérente car il a été démontré, dans le cas des substrats en verre sodocalcique, que la diffusion du sodium à travers le Mo dépend de la microstructure (porosité) de ce dernier. D'autre part, dans les études publiées à ce jour les caractéristiques électriques, optiques, morphologiques et cristallines des couches de Mo:Na ne sont pas comparées à celles des couches de Mo.

Les travaux présentés ici visent donc à étudier les propriétés des structures bicouches [Mo-B/Mo-A] sur substrats en Ti, en utilisant une couche inférieure composée de Mo:Na (rebaptisée Mo-N). Dans un premier temps, les monocouches et bicouches utilisant du Mo:Na sont comparés à ceux basés sur du Mo pur. Ensuite, leur effet sur la croissance du CIGS ainsi que les caractéristiques des cellules solaires sont étudiés. Dans un second temps, l'utilisation de ces bicouches sur des substrats en acier est étudiée, comme dans le chapitre précédent.

## 5.2 Procédure expérimentale

### 5.2.1 Contacts arrières

Dans un but de comparaison, les substrats utilisés sont identiques à ceux de l'étude sans sodium. Il s'agit donc de plaques de Ti polies (5x5 cm<sup>2</sup>, épaisseur 500 µm, rugosité RMS 80 nm, Goodfellow) et de plaques d'acier inoxydable AISI 430 (5x5 cm<sup>2</sup>, épaisseur

150  $\mu\text{m}$ , rugosité RMS 280 nm, Goodfellow) recouvertes d'une couche de Ti de 200 nm. De même, certaines analyses (MEB en tranche, mesures 4 pointes) ont été réalisées sur des plaques de verre sodo-calcique (épaisseur 1mm, 5x5cm<sup>2</sup>).

Les bicouches [Mo-B/Mo-N] ont été déposés en utilisant la pulvérisation cathodique DC, sans modification de l'équipement (Perkin Elmer rétrofitté Plassys). Les couches de Mo-N ont été déposées à partir d'une cible de pulvérisation composée de Mo:Na contenant 5% massiques de sodium, sous la forme de molybdate de sodium Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (Plansee SE). La composition de 5% de sodium a été choisie car c'est celle qui semble mener aux meilleures performances, selon une étude de Blösch *et al.* [63]. Le Mo:Na étant un matériau contenant un oxyde, sa résistivité électrique est supérieure à celle du Mo pur. Cette différence empêche l'utilisation de trop basses pressions dans la chambre pendant le dépôt, car elle nécessite l'application d'une tension plus élevée pour obtenir la puissance demandée. Ainsi, la pression minimale utilisée pour déposer la couche Mo-N est de 3.4 mTorr, contrairement aux 2 mTorr de l'étude sans sodium. Hormis cette contrainte sur la pression, les paramètres du procédé de pulvérisation de la couche Mo-N restent identiques à ceux utilisés précédemment pour la couche Mo-A (épaisseur 430-450 nm, densité de puissance de 2.2 W/cm<sup>2</sup>, rotation du plateau de 4 min<sup>-1</sup>, distance entre cible et porte-substrat de 76 mm). La plage de pressions utilisée dans l'étude va de P<sub>N</sub> = 3.4 mTorr à P<sub>N</sub> = 30 mTorr. La couche Mo-B de 100 nm a été déposée de la même manière que dans le chapitre 4, en utilisant une pression P<sub>B</sub> = 1 mTorr. Les deux couches (Mo-N et Mo-B) ont été déposées successivement sans rupture du vide dans l'enceinte. La figure 5.1 montre la structure des échantillons réalisés dans cette étude.

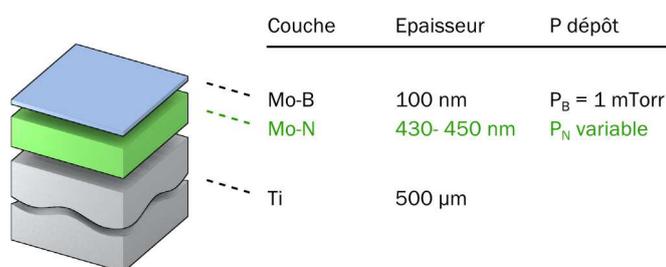


FIGURE 5.1 – Structure des échantillons [Mo-B/Mo-N] réalisés avant dépôt de CIGS. P est la pression de dépôt pour chaque couche de Mo.

Les monocouches [Mo-N] et bicouches [Mo-B/Mo-N] ont été caractérisés optiquement et électriquement en utilisant la spectrophotométrie optique en réflexion totale et la mesure électrique 4 pointes, dans les mêmes conditions que pour l'étude sans sodium. Les propriétés cristallines de ces couches ont été étudiées par DRX et leur morphologie a été observée par MEB. Ces différentes techniques sont décrites au chapitre 3.

## 5.2.2 CIGS et cellules solaires

Les couches de CIGS ont été déposées par co-évaporation 3 étapes avec notre procédé standard, sur 4 substrats simultanément. La température maximale du substrat pendant le dépôt de CIGS est d'environ 580°C. Comme pour les couches de Mo, la morphologie des couches a été analysée par MEB et leur structure cristalline a été caractérisée par DRX. La diffusion du sodium, ainsi que les profils de composition des couches de CIGS ont été déterminées par analyse SIMS. Afin de compléter les cellules solaires, le CIGS a été recouvert d'une couche de CdS par bain chimique, de couches de ZnO et ZnO :Al par pulvérisation cathodique RF et de grilles de contact avant Al/Ni par évaporation. Enfin, contrairement aux travaux précédents dans lesquels des cellules de 1 cm<sup>2</sup> ont été utilisées, dans cette étude 18 cellules de surface 0.5 cm<sup>2</sup> ont été isolées sur chaque échantillon. Ce changement de surface a été effectué afin de réduire la proportion de cellules court-circuitées (nombre de cellules plus grand) et donc d'améliorer les statistiques. La différence en termes de facteur de forme, de courant et de rendement induite par ce changement de dimensions n'est pas significative. Ainsi, il est possible de comparer des résultats de cette étude avec ceux des travaux présentés dans le chapitre 4. Les dispositifs photovoltaïques ont ensuite été analysés par mesure J(V) sous éclairage AM1.5G et sous obscurité, ainsi que par mesures C(V).

## 5.3 Résultats

### 5.3.1 Comparaison entre Mo-A et Mo-N

Afin de voir si la nature de la cible, et notamment la présence de 5% massiques de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, donne lieu à des différences dans la croissance des couches de Mo, les couches de Mo-N déposées en utilisant différentes valeurs de P<sub>N</sub> ont été comparées à des couches Mo-A déposées à des pressions P<sub>A</sub> similaires.

#### Procédé de dépôt

Le fait d'utiliser une cible de pulvérisation constituée de Mo contenant 5% massiques de molybdate de sodium entraîne des changements dans les conditions de dépôt par pulvérisation cathodique. Les figures 5.2a et 5.2b présentent la tension et le courant délivrés par le générateur pour fournir la puissance de 700W utilisée dans notre procédé, en fonction de la pression d'argon dans la chambre et pour les deux matériaux (Mo et Mo:Na 5%). On peut voir que dans le cas du Mo:Na, la tension appliquée est nettement supérieure au cas du Mo pur. L'écart de tension est de l'ordre de 50 V à 100 V selon la pression. La puissance étant constante, on observe une différence inverse sur le courant, qui est inférieur d'environ 0.5 A pour le Mo:Na. Ces différences peuvent s'expliquer par la résistance électrique probablement plus élevée de la cible de Mo:Na, liée à la présence de l'oxyde Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. La figure 5.2c montre la vitesse de dépôt en fonction de la pression pour les deux matériaux. On peut voir que pour les basses pressions, les vitesses sont

semblables. À des pressions proches de 20 mTorr, la vitesse de dépôt du Mo:Na est supérieure d'environ 1 nm/min. Enfin, l'écart est moins marqué dans les hautes pressions. Les différences de vitesse peuvent s'expliquer par le compromis entre courant et tension induit par l'écart de résistance électrique des deux matériaux. En effet à fort courant (basse tension), le nombre d'ions  $\text{Ar}^+$  atteignant la cible par unité de temps est plus élevé, ce qui peut mener à une vitesse de dépôt plus élevée. Cependant, à haute tension (bas courant), chaque ion  $\text{Ar}^+$  atteint la cible avec une énergie cinétique supérieure et peut potentiellement extraire plus d'atomes de la cible, ce qui est aussi favorable à la vitesse de dépôt. Ainsi, on voit que les conditions de dépôt du Mo:Na sont significativement différentes de celles du Mo, dans la gamme de pressions étudiée.

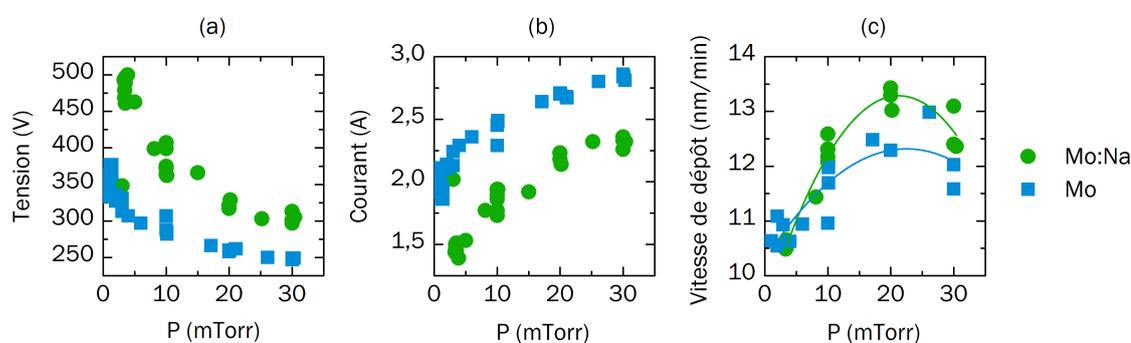


FIGURE 5.2 – a) Tension et b) courant délivrés par le générateur DC lors du dépôt de Mo et de Mo :Na en fonction de la pression utilisée. c) Vitesse de dépôt par pulvérisation en fonction de la pression, pour Mo et Mo :Na à 5%.

### Propriétés cristallines

Dans un premier temps, l'effet de la pression  $P_N$  sur les propriétés cristallines des couches Mo-N a été étudiée par DRX. La figure 5.3a montre les diagrammes de diffraction X de couches Mo-N déposées sur verre à  $P_N = 3.4$  mTorr, 10 mTorr, 20 mTorr et 30 mTorr. Comme dans le cas du Mo sans sodium, l'intensité de diffraction des pics diminue lorsque  $P_N$  est très élevée (au-delà de 11 mTorr). De plus, la largeur à mi-hauteur des pics augmente continuellement avec  $P_N$ , indiquant une taille de cristallites plus faible ou des micro-déformations plus importantes. La couche déposée en utilisant  $P_N = 3.4$  mTorr présente un pic de diffraction des plans (110) fortement décalé vers les petits angles. Ce décalage n'a pas été observé pour les échantillons à base de Mo pur. Pour cet échantillon, la distance interplanaire des plans (110) est donc plus élevée que la référence, ce qui indique un étirement perpendiculaire au plan de la couche. La couche mince étant une structure ouverte, cette déformation perpendiculaire au plan pourrait indiquer un état de contraintes en compression dans le plan, en fonction du coefficient de Poisson [54]. Dans le cas de dépôt de Mo pur, la présence de contraintes de compression dans le plan de la couche a souvent été observée pour de très basses pressions de dépôt [83][71][54]. Elle

est attribuée à l'inclusion d'atomes d'Ar dans la couche (*atomic peening*). En effet, à basse pression les ions  $\text{Ar}^+$  atteignent la cible avec une énergie cinétique plus importante qu'à haute pression (champ électrique plus élevé). Ces derniers sont neutralisés au contact de la cible et ils possèdent suffisamment d'énergie pour être réfléchis de la cible vers le substrat [85]. De plus, à basse pression ils possèdent un libre parcours moyen plus élevé leur permettant d'atteindre plus facilement le substrat. Ces explications vont dans le sens des observations faites sur la figure 5.2a. En effet, dans le cas du Mo:Na et à basse pression, la tension appliquée par le générateur est supérieure d'environ 100 V à celle appliquée dans le cas du Mo. On peut donc supposer que le décalage du pic de diffraction à basse pression est dû à des contraintes de compression indirectement liées à la différence de résistance du matériau de la cible.

Concernant les échantillons à  $P_N > 3.4$  mTorr, la position des pics suit la même tendance que pour le Mo. En effet, les pics sont décalés aux grands angles et lorsque  $P_N$  augmente, leur position se rapproche du pic de référence non-déformé. Cela suggère de la même manière une réduction des contraintes résiduelles lorsque la pression augmente.

Afin de voir les différences cristallographiques entre les couches Mo-N et Mo-A, les diagrammes DRX des deux types de couches sont superposés dans les figures 5.3b, 5.3c, 5.3d et 5.3e. Un important écart d'intensité de diffraction des plans (110) est visible. Sachant que l'épaisseur des couches de Mo-N et de Mo-A est identique, il est possible que la qualité cristalline soit moins bonne dans le cas du Mo:Na. Ainsi, la formation des cristaux de Mo dans la couche de Mo:Na est gênée. Étant donné que la seule différence entre les compositions des deux cibles de pulvérisation (Mo et Mo:Na) est la présence du composé  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  à hauteur de 5%, on peut supposer que sa présence dans la couche en croissance perturbe la formation des cristaux de Mo.

En plus de l'intensité, il existe aussi un écart notable de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics entre le Mo et le Mo:Na. En effet, dans la figure 5.3f, bien que la FWHM soit égale à basse pression, elle augmente beaucoup plus vite avec  $P_N$  dans le cas du Mo:Na. Cela indique une influence plus importante de la pression sur la formation de la couche de Mo:Na. En analysant les variations de la FWHM avec  $2\theta$ , la taille des cristallites et l'amplitude des micro-contraintes ont pu être extraites comme dans l'étude sur Mo. Les valeurs de la taille des cristallites sont comparées dans la figure 5.3g. À basse pression, celle-ci est supérieure à 200 nm pour les deux types de couches. Cependant dès 10 mTorr, les couches de Mo:Na ont une taille de cristallites inférieure d'environ 100 nm à celle des couches de Mo. À 30 mTorr, aucune valeur n'a pu être déterminée, car la FWHM aux grands angles (plans (220)) n'était pas mesurable (intensité de diffraction insuffisante). C'est aussi le cas des micro-déformations (figure 5.3h). Néanmoins, étant donnée la très grande valeur de FWHM des pics (110), on peut supposer que dans le cas des couches de Mo:Na la taille des cristallites est inférieure, ou encore qu'il y a davantage de micro-déformations.

Enfin, les valeurs de micro-déformations sont tracées dans la figure 5.3h. Pour toutes les valeurs de pression, les couches de Mo:Na présentent des micro-déformations plus importantes que les couches de Mo. Ainsi, à 10 mTorr, la valeur pour la couche de Mo:Na est plus de 2 fois supérieure à celle obtenue sur la couche de Mo. Toutes ces observations sur la diffraction X montrent donc que le dépôt du Mo:Na par pulvérisation cathodique

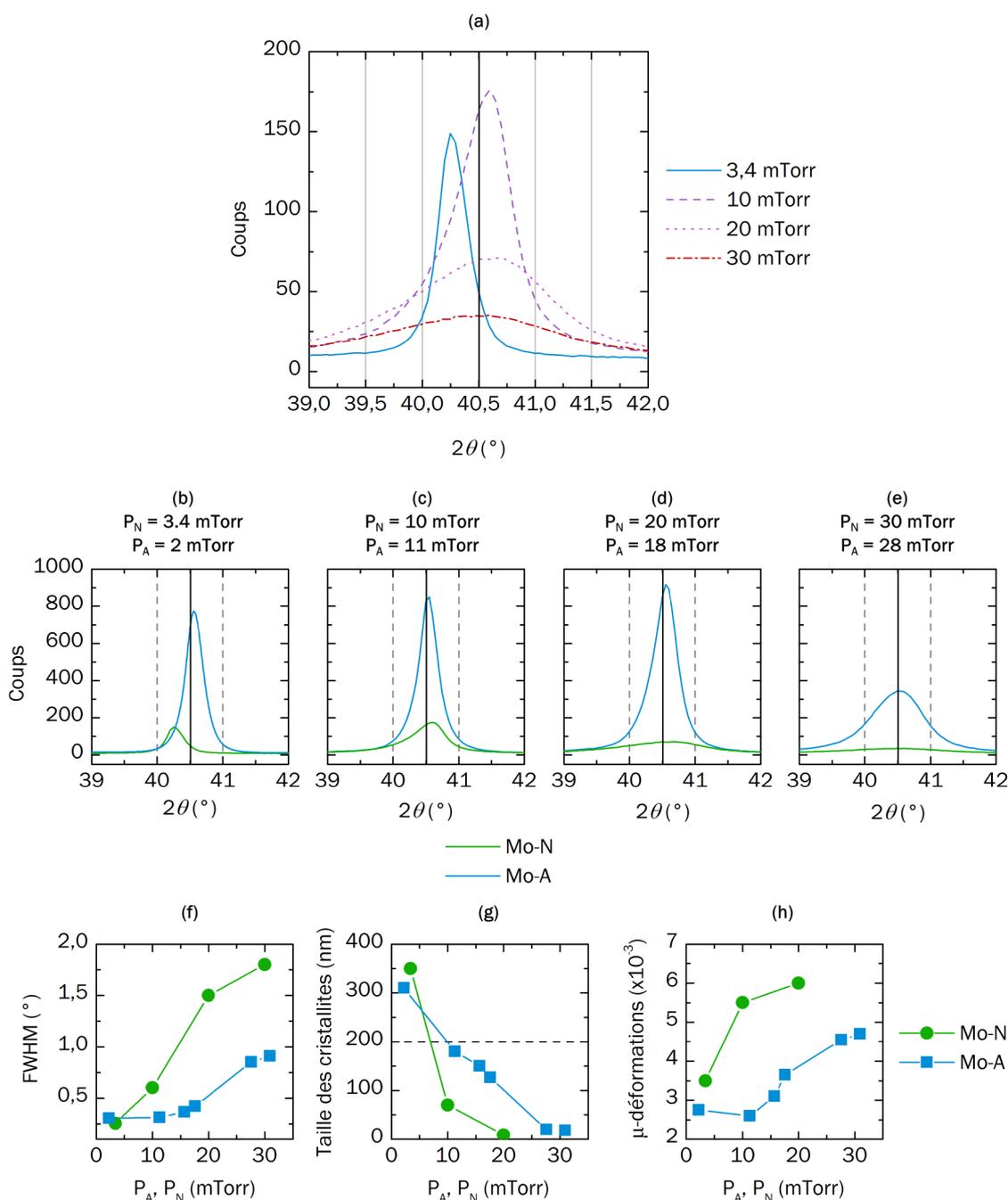


FIGURE 5.3 – a) diagrammes DRX de couches Mo-N déposées sur verre en utilisant différentes pressions  $P_N$  : 3.4 mTorr, 10 mTorr, 20 mTorr et 30 mTorr. b,c,d,e) Diagrammes DRX de couches Mo-N et Mo-A déposées en utilisant des pressions de b)  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_A = 2$  mTorr, c)  $P_N \approx P_A = 10$  mTorr, d)  $P_N \approx P_A = 20$  mTorr et e)  $P_N \approx P_A = 30$  mTorr. Tous les diagrammes sont centrés sur le pic de diffraction des plans (110) du Mo. En tant que référence, la position du pic (110) du Mo issue de la fiche JCPDS 03-065-7442 est représentée par une ligne verticale. f) Largeur à mi-hauteur des pics (110) en fonction de  $P_N$  et  $P_A$ . g) Taille des cristallites et h) Micro-déformations déterminés à partir de la FWHM des pics, en fonction de  $P_N$  et  $P_A$ . Sur le graphe g), la ligne en pointillés indique la limite supérieure expérimentale de détermination de la taille des cristallites (200 nm). Les valeurs situées au dessus de cette ligne doivent être considérées comme "supérieures à 200 nm".

mène à un matériau de moins bonne qualité cristalline que le Mo pur, pour les pressions supérieures à 3.4 mTorr.

### Morphologie

Etant données les différences de propriétés cristallines entre les couches de Mo et de Mo:Na, il est judicieux de regarder si des différences morphologiques existent entre ces deux matériaux. La figure 5.4 présente les vues en coupe de couches de Mo:Na déposées en utilisant différentes valeurs de  $P_N$ , dans le cas de monocouches [Mo-N] et de bicouches [Mo-B/Mo-N].

Concernant les monocouches, il y a formation de colonnes comme pour une couche de Mo sans sodium. De plus, des éléments morphologiques de petite dimension apparaissent lorsque  $P_N$  augmente. Cet effet a aussi été observé sur les dépôts de structures [Mo-A]. Cependant, on n'observe pas de croissance dendritique comme pour ces dernières. De plus, dès  $P_N = 10$  mTorr, la taille de ces éléments est comparable à celle observée sur les couches Mo-A pour  $P_A = 30$  mTorr. Au-delà de  $P_N = 10$  mTorr, la taille des éléments morphologiques ne semble pas varier avec la pression, alors que celle-ci diminuait progressivement avec  $P_A$  dans le cas des couches Mo-A. Plus généralement, on constate qu'à des pressions de 10 mTorr et plus, les variations morphologiques de la couche Mo-N sont moins marquées que dans le cas des couches Mo-A.

Dans le cas des bicouches [Mo-B/Mo-N] (images b,d,f,h), l'interface est très légèrement identifiable dès  $P_N = 3.4$  mTorr, ce qui n'est pas le cas des bicouches [Mo-B/Mo-A] à  $P_A = 2$  mTorr. Cette différence peut s'expliquer par l'écart de pression entre Mo-B et Mo-N légèrement supérieur ( $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_B = 1$  mTorr), ou encore par la différence de matériau (Mo:Na et Mo) entre la couche inférieure et la couche supérieure. Comme pour les bicouches sans sodium, l'interface devient de plus en plus visible lorsque  $P_N$  augmente. De même, on peut noter la même continuité des colonnes entre la couche Mo-N et la couche Mo-B que dans l'étude sans sodium.

Afin de mieux comprendre les effets de la pression  $P_N$  sur la morphologie des monocouches et bicouches avec sodium, des images MEB de surface ont été réalisées et sont présentées dans la figure 5.5. Sur les images des monocouches (colonne de gauche), on peut voir que la morphologie est très différente des couches de Mo sans sodium (voir chapitre précédent). En effet à  $P_N = 3.4$  mTorr, les grains n'ont pas la forme allongée observée sur les couches Mo-A déposées à basse pression, mais plutôt une géométrie triangulaire. Lorsque  $P_N$  augmente, on remarque que la taille des grains diminue très fortement. Cette variation va dans le sens de la forte diminution de taille de cristallites observée en DRX, qui est beaucoup plus marquée que pour le Mo sans sodium. À  $P_N = 10$  mTorr, on peut noter la présence de deux morphologies de grains, l'une ayant une apparence plutôt isotrope (points) et l'autre étant plus allongée (traits). À  $P_N = 20$  mTorr, la morphologie redevient uniforme et les dimensions des grains sont fortement réduites. Enfin, à  $P_N = 30$  mTorr, il y a apparition de craquelures dans la couche et la taille des grains semble davantage réduite. Ainsi, contrairement au Mo sans sodium, l'utilisation de pressions de dépôt de l'ordre de 30 mTorr est préjudiciable à la formation d'une couche continue. Ces images confirment que les propriétés des couches de Mo:Na sont plus

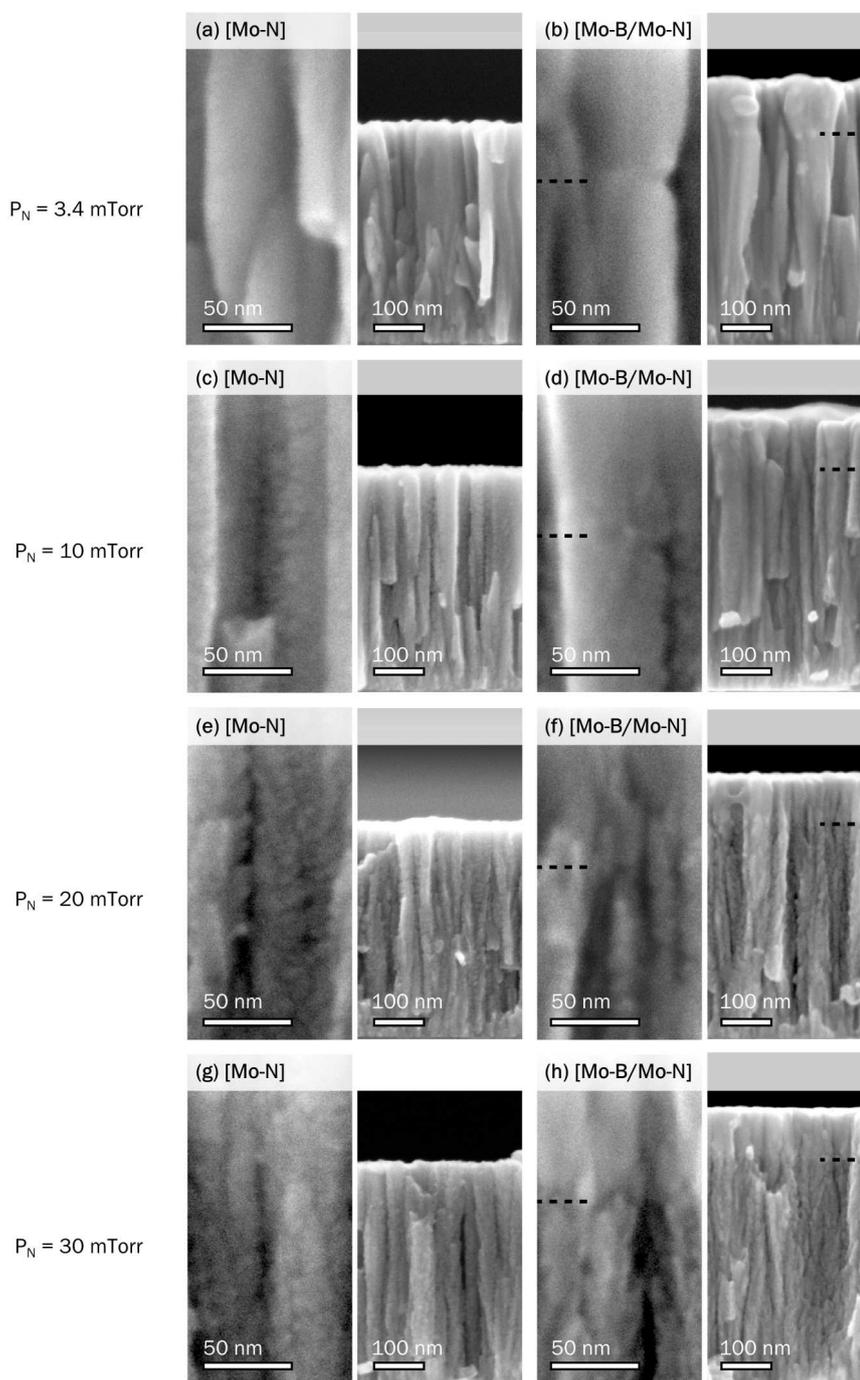


FIGURE 5.4 – Images MEB en coupe de monocouches [Mo-N] (a,c,e,g) et de bicouches [Mo-B/Mo-N] (b,d,f,h) déposés sur verre SLG en utilisant différentes pressions pendant le dépôt de la couche Mo-N :  $P_N = 3.4$  mTorr (a,b), 10 mTorr (c,d), 20 mTorr (e,f) et 30 mTorr (g,h). Le dépôt de la couche Mo-B est réalisé à une pression  $P_B = 1$  mTorr. Sur les images des monocouches, l'image de la partie gauche est une vue à fort grandissement des grains. Sur les images des bicouches, l'image de gauche est une vue à plus fort grandissement de l'interface Mo-B/Mo-N. Le marqueur horizontal (pointillés) sur les images des bicouches indique la position de l'interface. Autant dans le cas des monocouches que des bicouches, les images à fort grandissement ne sont pas nécessairement des zooms des images situées à leur droite.

sensibles à la pression utilisée lors du dépôt.

Sur les images de droite (bicouches), on peut voir que la morphologie de surface des contacts arrières varie avec  $P_N$ . Il s'agit du même phénomène que celui observé dans le cas de l'étude sans sodium, dû à l'influence de la morphologie de la couche Mo-N sur la croissance de la couche Mo-B. Ainsi, on observe une réduction de la taille des grains de la couche Mo-B lorsque  $P_N$  augmente, en accord avec les variations morphologiques de la couche Mo-N. Plus particulièrement, on peut constater un changement important de la taille des grains lorsque  $P_N$  passe de 10 mTorr à 20 mTorr. De ce fait, il existe un écart notable de dimensions des grains entre les échantillons déposés en utilisant la gamme [3.4 mTorr - 10 mTorr] et ceux déposés en utilisant la gamme [20 mTorr - 30 mTorr]. Cependant, à la différence des bicouches sans sodium, pour toutes les valeurs de pression les grains de la couche supérieure sont compactés, avec des espaces inter-grains peu visibles. Pour  $P_N = 30$  mTorr, on peut aussi voir que les craquelures ne sont plus visibles sur le bicouche, indiquant un bon recouvrement de la couche Mo-N par la couche Mo-B.

Ces analyses MEB montrent donc que les couches de Mo:Na ont une morphologie propre, et que cette dernière influence la croissance de la couche Mo-B de la même manière que dans l'étude sans sodium. De plus, on montre que la pression  $P_N$  a une influence plus critique sur la croissance de la couche lorsque l'on dépose du Mo:Na.

## Composition

Nous avons vu que la variation de  $P_N$  a des effets importants sur la structure des couches de Mo:Na. Une fonction principale de ces couches étant de servir de source de sodium pour le CIGS, il est pertinent de chercher à connaître la quantité de Na qu'elles contiennent. Dans ce but, les couches de Mo:Na déposées sur substrats en Ti ont été analysées par EDX. La figure 5.6 montre plusieurs valeurs relatives à la composition extraites de ces mesures en fonction de la tension d'accélération des électrons, et pour plusieurs valeurs de  $P_N$ . L'utilisation de différentes tensions d'accélération permet de sonder à différentes profondeurs de l'échantillon. Ainsi, plus la tension est élevée, plus le signal intègre un volume et une profondeur importants dans l'échantillon.

La figure 5.6a présente les valeurs de concentration en sodium. Compte-tenu de l'incertitude de la mesure EDX (de l'ordre de 1% absolu), on peut considérer que la concentration en Na dans la couche ne varie pas significativement lorsque  $P_N$  augmente. En revanche, une différence notable est observée concernant la concentration en Mo (figure 5.6b), qui diminue lorsque  $P_N$  augmente. Ainsi, la concentration en Mo dans la couche déposée à 30 mTorr n'est plus que d'environ 50% (mesure à 5kV). Cela peut être lié par exemple à une variation de densité de la couche, comme observé dans le chapitre précédent lorsque  $P_A$  augmente. On peut aussi voir que pour tous les échantillons, cette valeur diminue progressivement lorsque la tension d'accélération augmente. Cet effet s'explique par la concentration en Ti mesurée de plus en plus forte (voir figure 5.6d), ce qui est lié à l'intégration de plus en plus importante du signal du Ti lorsque la profondeur sondée (et donc la tension) augmente. Ainsi, la participation croissante du Ti mène à une estimation décroissante de la fraction atomique de Mo. Sur la figure 5.6d, on constate

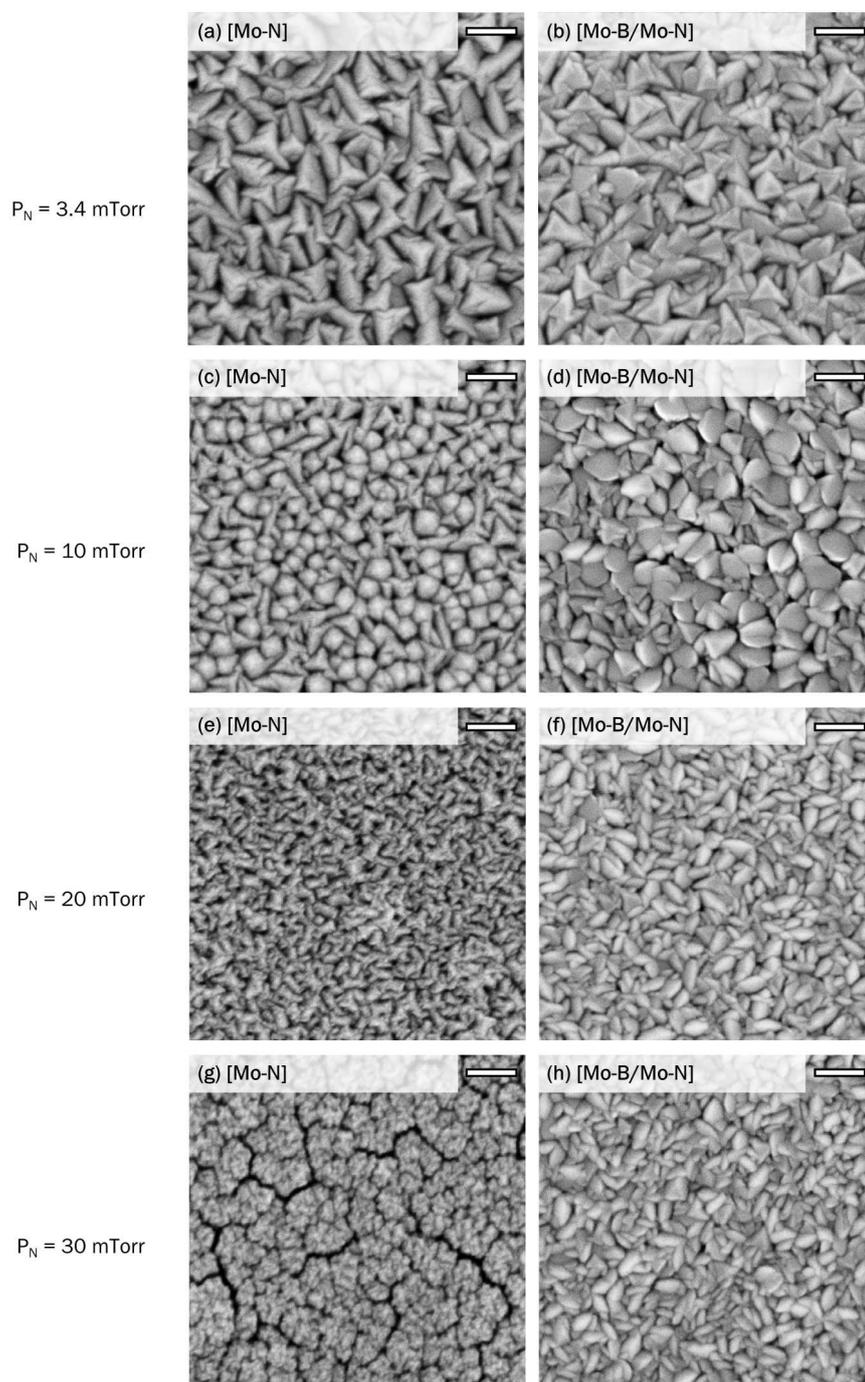


FIGURE 5.5 – Images MEB de la surface de monocouches [Mo-N] (a,c,e,g) et de bicouches [Mo-B/Mo-N] (b,d,f,h) déposés sur Ti en utilisant différentes pressions  $P_N$  pendant le dépôt de la couche Mo-N : 3.4 mTorr (a,b), 10 mTorr (c,d), 20 mTorr (e,f) et 30 mTorr (g,h). Le dépôt de la couche Mo-B est réalisé à une pression  $P_B = 1$  mTorr. La barre d'échelle sur toutes les images fait 100 nm de long.

aussi que le signal du Ti est mesurable dès 8 kV, ce qui signifie que seule la tension de 5 kV permet de sonder uniquement la couche de Mo:Na. À 8 kV, on peut voir que le signal du Ti est très élevé (sauf pour  $P_N = 3.4$  mTorr), comparé à toutes les autres tensions. On peut aussi constater la chute de concentration en Mo associée, dans la figure 5.6b. L'origine de ce phénomène est cependant inconnue.

Dans la figure 5.6c est représentée la proportion d'oxygène par rapport au sodium. Dans le cas idéal, où l'oxygène présent n'est apporté que par le molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , cette proportion vaudrait environ 67% (1/3) atomiques. Or, pour tous les échantillons cette valeur est supérieure à 90%, ce qui signifie que l'oxygène présent en excès peut être apporté par oxydation de la couche. Par ailleurs, on peut voir que ce taux d'oxygène par rapport au sodium dépend de  $P_N$ . Plus cette dernière est élevée, plus l'oxygène est en excès. Cela laisse supposer que la couche de Mo:Na est plus susceptible à l'oxydation lorsque la pression de dépôt augmente. En considérant les analyses par DRX et MEB en surface, nous avons vu que lorsque  $P_N$  augmente, les tailles des cristallites et des grains diminuent fortement. Ces changements de microstructure mènent à une surface spécifique des grains de Mo plus élevée, et donc à une surface de contact avec l'air plus élevée elle aussi. Cela peut expliquer la présence plus importante d'oxygène dans les échantillons déposés à haute pression. On peut aussi noter qu'il existe un écart plus marqué lorsque  $P_N$  passe de 10 mTorr à 20 mTorr.

Ces mesures montrent donc que la quantité de sodium présente dans les couches de Mo:Na ne varie pas avec  $P_N$ . Cependant, le taux d'oxygène est significativement plus élevé lorsque  $P_N$  augmente, ce qui peut être dû à une surface spécifique des grains plus importante. En considérant des études précédentes, on peut supposer que la présence de grains plus petits et de davantage d'oxydes dans la couche de Mo:Na peut être bénéfique pour la diffusion du sodium vers le CIGS [65][36][66].

### Résistance électrique

Les différences de morphologie, de structure cristalline et de composition entre les couches de Mo:Na et les couches de Mo peuvent avoir une influence sur leurs propriétés électriques (voir les résultats du chapitre 4). Des mesures de résistance de couche ont donc été réalisées sur les couches de Mo:Na. La figure 5.7a compare les valeurs de résistance de couche des deux types de couches en fonction de la pression utilisée pendant le dépôt. À basse pression, la couche de Mo:Na est plus résistive d'environ  $1 \Omega/\square$  que la couche de Mo. Lorsque la pression augmente, l'augmentation de résistance de couche est plus élevée dans le cas du Mo:Na, atteignant plus de  $40 \Omega/\square$  à  $P_N = 30$  mTorr. À titre de comparaison, les valeurs typiques de résistance de couche des couches de TCO (ZnO:Al/ZnO) sont représentées sur le graphe par l'aire hachurée en gris. On peut voir que pour des couches de Mo sans sodium, la résistance en série des dispositifs photovoltaïques est dominée par la participation des TCO, dont la résistance de couche vaut plus de  $15 \Omega/\square$ . Cependant, dans le cas du Mo:Na déposé à des pressions de l'ordre de 20 mTorr et plus, la résistance du contact arrière devient aussi importante, voire plus élevée que celle des TCO. Ainsi, dans le cas du Mo:Na, la pression utilisée pendant le dépôt a une influence beaucoup plus marquée sur les propriétés électriques de la couche. Cet

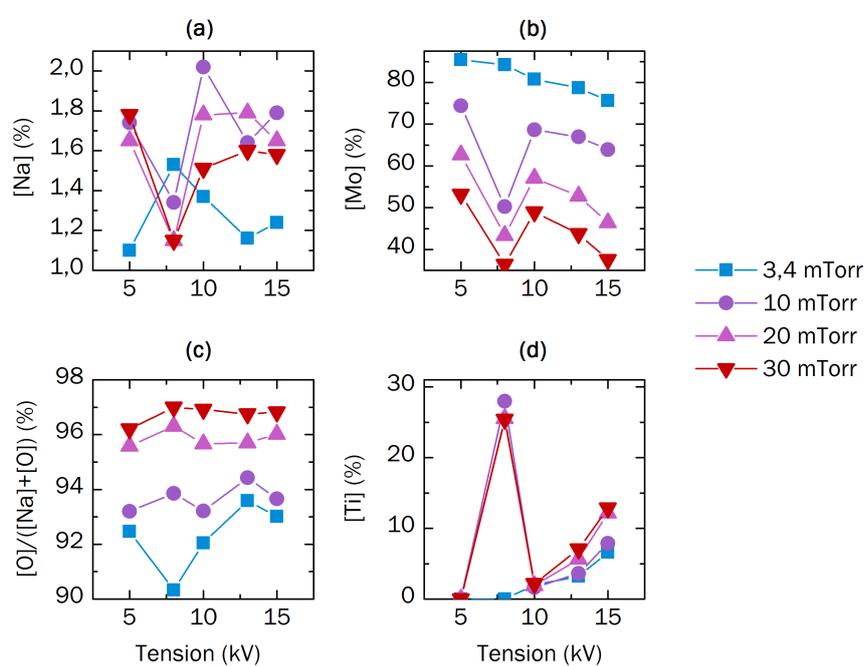


FIGURE 5.6 – a) concentration en Na, b) concentration en Mo, c) ratio atomique élémentaire  $[O]/([Na]+[O])$  et d) concentration en Ti déterminés par EDX en fonction de la tension d'accélération des électrons, mesurés sur les structures [Mo-N/Ti] pour  $P_N = 3.4$  mTorr, 10 mTorr, 20 mTorr et 30 mTorr.

effet est directement lié à la forte dépendance des propriétés microscopiques (morphologiques et cristallographiques) et chimiques (quantité d'oxygène) envers la pression de dépôt que nous avons observé dans les analyses précédentes.

Afin de voir si l'ajout de la couche Mo-B permet de compenser les fortes variations de résistance, les mesures 4 pointes ont aussi été réalisées sur les bicouches [Mo-B/Mo-N]. La figure 5.7b compare les valeurs de résistance de couche mesurées sur les bicouches avec et sans sodium. On peut y voir que pour le Mo:Na, l'ajout de la couche Mo-B permet d'atteindre des valeurs de résistance de couche très proches des bicouches sans sodium (de l'ordre de quelques  $\Omega/\square$ ). Ainsi, dans le cas du Mo:Na, l'utilisation de bicouches se justifie encore davantage du point de vue électrique. Ainsi, à  $P_N = 30$  mTorr on peut voir que l'ajout de la couche Mo-B permet de faire passer la résistance de couche de  $40 \Omega/\square$  à  $2.3 \Omega/\square$ . Ces résultats confirment que la couche supérieure du bicouche contrôle les propriétés électriques du contact arrière.

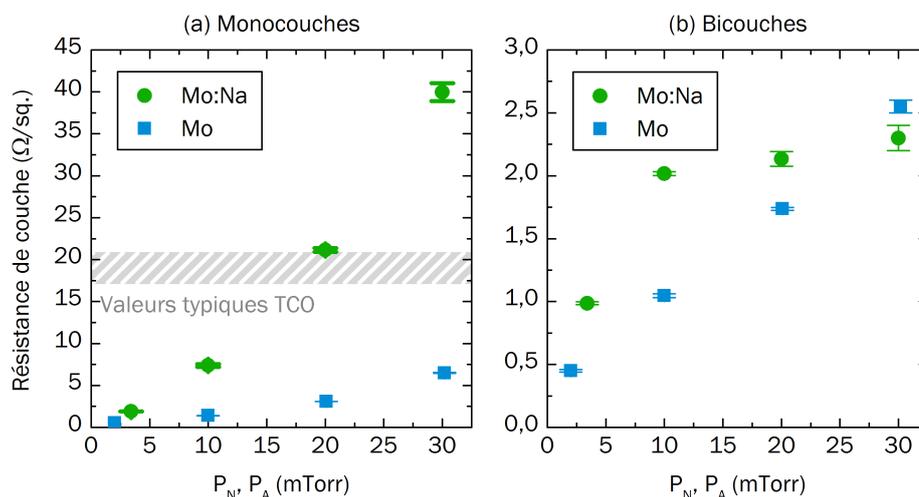


FIGURE 5.7 – Résistance de surface de a) monocouches [Mo-N] et [Mo-A] et b) bicouches [Mo-B/Mo-N] et [Mo-B/Mo-A] en fonction de la pression de dépôt utilisée pendant le dépôt de la couche inférieure (Mo-N ou Mo-A). Dans le graphe de gauche, les valeurs typiques de résistance de couche des TCO utilisés dans notre procédé standard sont indiquées par l'aire hachurée en gris.

### Réflexion optique

Afin de voir si les modifications structurales induites par le changement de pression ont des conséquences sur le comportement optique des couches de Mo:Na, les différents dépôts ont été analysés par spectrophotométrie optique. La figure 5.8 compare les diagrammes de réflexion optique totale de monocouches et de bicouches de Mo et de Mo:Na. Concernant les monocouches, on constate tout d'abord que l'effet de la pression

sur la réflexion totale des couches de Mo:Na est le même que sur les couches sans sodium. Néanmoins, un écart entre les deux matériaux est visible entre  $\lambda = 1000$  nm et  $\lambda > 1400$  nm. En effet, dans cette gamme et pour toutes les valeurs de pression, les couches de Mo:Na ont une réflexion totale réduite d'environ 5% absolus par rapport aux couches de Mo. Concernant les plus petites longueurs d'onde, il existe aussi des différences entre les deux types de couches, mais aucune tendance claire n'émerge.

Dans la figure 5.8b, on voit que l'ajout de la couche Mo-B sur la couche Mo-N permet de contrôler la réflexion optique du contact arrière, comme dans le cas du Mo sans sodium. De plus, sur tout le spectre, les contacts arrière basés sur une couche inférieure en Mo:Na ont une réflexion totale supérieure aux contacts arrière sans sodium. Nous avons vu sur les images MEB de surface que la morphologie des bicouches [Mo-B/Mo-N] diffère de celle des bicouches [Mo-B/Mo-A], malgré les conditions de dépôt identiques de la couche Mo-B. Comme démontré dans le chapitre précédent, cela est lié à l'influence de la morphologie de la couche inférieure (Mo-N ou Mo-A). Il est probable que ces différences de morphologie et de réflexion optique soit liées.

Ces mesures de spectrophotométrie montrent qu'il existe des écarts notables de réflexion optique entre les monocouches de Mo:Na et de Mo, plus particulièrement pour les grandes longueurs d'ondes. Cela s'explique par les différences structurales (morphologie notamment) que nous avons observées précédemment entre les deux types de matériaux. Ainsi, en fonction de la largeur de bande interdite du CIGS (et donc du taux de gallium) et de son épaisseur, ces différences optiques peuvent avoir des effets plus ou moins importants sur la génération de courant. Cependant en ajoutant la couche Mo-B, nous montrons que les propriétés optiques des bicouches à base de Mo:Na deviennent sensiblement supérieures aux bicouches sans sodium.

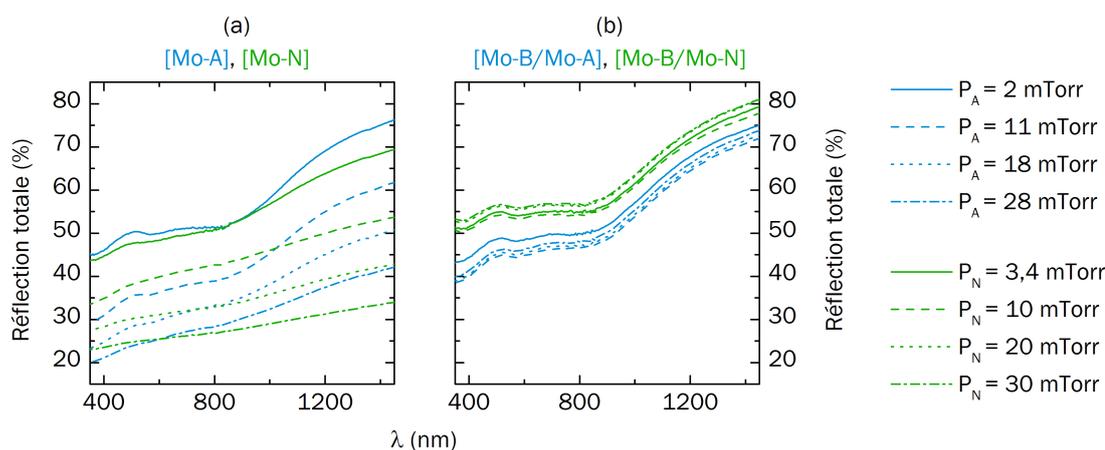


FIGURE 5.8 – Spectres de réflexion optique totale des structures a) [Mo-A] et [Mo-N], b) [Mo-B/Mo-A] et [Mo-B/Mo-N] déposées sur Ti en utilisant différentes valeurs de pression pendant le dépôt de la couche inférieure.

### 5.3.2 Couches de CIGS

Nous venons de voir qu'il existe de nombreuses différences entre les couches de Mo:Na et les couches de Mo déposées par pulvérisation cathodique. L'ajout de la couche Mo-B permet d'égaliser certaines propriétés entre les deux matériaux (réflexion optique, résistance électrique). Cependant, il subsiste des différences de morphologie de surface entre les deux types de bicouches, du fait de la dépendance de la croissance de la couche Mo-B envers la morphologie de la couche sous-jacente.

Afin d'étudier les effets de l'utilisation des bicouches contenant du sodium, des couches de CIGS ont été déposées sur les structures [Mo-B/Mo-N/Ti] par co-évaporation 3 étapes. Comme dans l'étude sans sodium, chaque dépôt de CIGS a été réalisé sur 4 échantillons élaborés en utilisant des valeurs de  $P_N$  variées. Dans chaque dépôt de CIGS, un échantillon fabriqué avec  $P_N = 3.4$  mTorr a servi de référence.

Enfin, un empilement Al/Ni/ZnO :Al/ZnO/CdS standard a été déposé sur les couches de CIGS afin de réaliser des dispositifs photovoltaïques. Dans le but de caractériser les couches de CIGS, les échantillons ont subi une gravure chimique sélective à l'acide chlorhydrique (dilution 10%) après caractérisation électrique, permettant de dissoudre les couches supérieures (grilles, TCO et CdS).

#### Morphologie

Comme expliqué dans le chapitre 2, la présence de sodium pendant la croissance du CIGS par co-évaporation peut mener à une modification de la taille des grains de cette couche. Les couches de CIGS ont donc été analysées par MEB afin de voir les effets des bicouches [Mo-B/Mo-N] sur la morphologie de l'absorbeur. La figure 5.9 montre les images MEB en coupe de couches de CIGS déposées sur des bicouches [Mo-B/Mo-N] élaborés en utilisant différentes pressions  $P_N$  (images a,b,c,d). À titre de référence avec et sans sodium, les images e) et f) présentent les vues en coupe de couches de CIGS déposées sur des bicouches sans sodium (e) et sur substrats en verre SLG (avec sodium) recouvert d'un contact arrière standard en Mo.

On peut noter la présence de grains de petites dimensions dans la moitié inférieure de la couche de CIGS sur l'échantillon à  $P_N = 3.4$  mTorr (a). Cette caractéristique (que l'on peut appeler "bimorphisme") n'est pas présente sur l'échantillon sans sodium (image (e)). À l'inverse, sur la couche de CIGS contenant du sodium déposée sur verre SLG (image (f)), la couche présente un bimorphisme très prononcé. Cette morphologie est typique d'une couche de CIGS co-évoquée en présence de sodium [9][64] et elle est liée (entre autres) à un effet surfactant du sodium pendant la croissance. Ainsi, la morphologie de la couche de CIGS déposée sur un bicouche [Mo-B/Mo-N] avec  $P_N = 3.4$  mTorr est intermédiaire entre une couche déposée sur verre SLG et une couche déposée sans apport de sodium. On peut donc supposer que la couche Mo-N permet bien d'apporter le sodium dans le CIGS, mais dans des proportions moindres. Pour l'échantillon élaboré avec  $P_N = 10$  mTorr, un bimorphisme similaire est visible, bien qu'il soit moins prononcé. La différence est cependant trop subtile pour estimer qu'il y ait une différence entre ces échantillons.

Dans le cas de l'échantillon pour lequel  $P_N = 20$  mTorr, le bimorphisme est moins visible. En effet, bien que la taille des grains dans la zone inférieure semble réduite, l'écart avec la partie supérieure de la couche est moins marqué. Ainsi, la morphologie de cette couche ressemble plus à celle de l'échantillon sans sodium. À  $P_N = 30$  mTorr, la morphologie de la couche de CIGS ne diffère pas de l'échantillon à  $P_N = 20$  mTorr.

Ces images montrent donc qu'à des pressions comprises entre  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr, un bimorphisme du CIGS semble indiquer qu'il y a présence de sodium lors du dépôt de CIGS, apporté par la couche Mo-N. Cependant, cet effet n'est pas aussi important que sur verre sodo-calcique. Pour des pressions comprises entre  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr, le bimorphisme du CIGS est moins marqué, ce qui peut indiquer une diffusion réduite du sodium.

### Propriétés cristallines

Le sodium peut aussi avoir des effets sur les propriétés cristallines du CIGS. Les couches de CIGS ont donc été analysés par DRX. La figure 5.10 présente les diagrammes de DRX des couches des CIGS déposées sur les contacts arrières [Mo-B/Mo-N/Ti], et pour différentes valeurs de  $P_N$ . Les diagrammes de DRX de couches de CIGS déposés sur un substrat en verre sodo-calcique et sur un bicouche [Mo-B/Mo-A/Ti] sans sodium sont aussi tracés.

En premier lieu, il est intéressant de regarder les échantillons de référence. En effet, on peut voir que pour le CIGS déposé sur verre sodo-calcique, les pics de diffraction sont très larges, comparés aux pics de diffraction de l'échantillon sans sodium. De plus, dans le cas du CIGS déposé sur verre le signal n'est pas formé que d'un seul pic, car il passe par plusieurs maxima. Afin de comprendre cette différence, il faut tenir compte du fait que la position d'un pic de diffraction X est lié à la distance inter-planaire (loi de Bragg). Nous avons vu que le  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  est une solution solide de deux matériaux ternaires de structure chalcopyrite, le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$ . Ces deux matériaux possèdent, pour une famille de plans cristallographiques donnés, des distances interplanaires différentes, du fait du remplacement de l'indium par le gallium. Il en résulte que pour une famille de plans donnés, le CIGS diffractera les rayons X à des angles compris entre celui du CIS et celui du CGS, en fonction de sa composition en gallium ( $x$ ). Dans la figure 5.10, ces angles limites ( $x = 0$  et  $x = 1$ ) sont représentés par les lignes verticales en pointillés. D'autre part, nous avons vu que le CIGS co-évaporé peut posséder des gradients de concentration en gallium. Il résulte de ces gradients une distribution des concentrations en gallium plus large que pour un CIGS homogène. Cette distribution plus large entraîne naturellement un élargissement des pics de diffraction X du CIGS [24]. En revenant aux deux diagrammes de référence de la figure 5.10, il est donc clair qu'il existe un gradient de concentration en gallium dans le CIGS déposé sur verre SLG. En revanche, le CIGS déposé sur le contact arrière [Mo-B/Mo-A/Ti] sans sodium semble avoir un gradient de gallium très peu marqué.

Dans des études antérieures, il a été montré que la présence de sodium pendant la croissance du CIGS par co-évaporation influe sur la cinétique d'inter-diffusion de l'indium et du gallium, ce qui entraîne une augmentation du gradient de composition en gallium

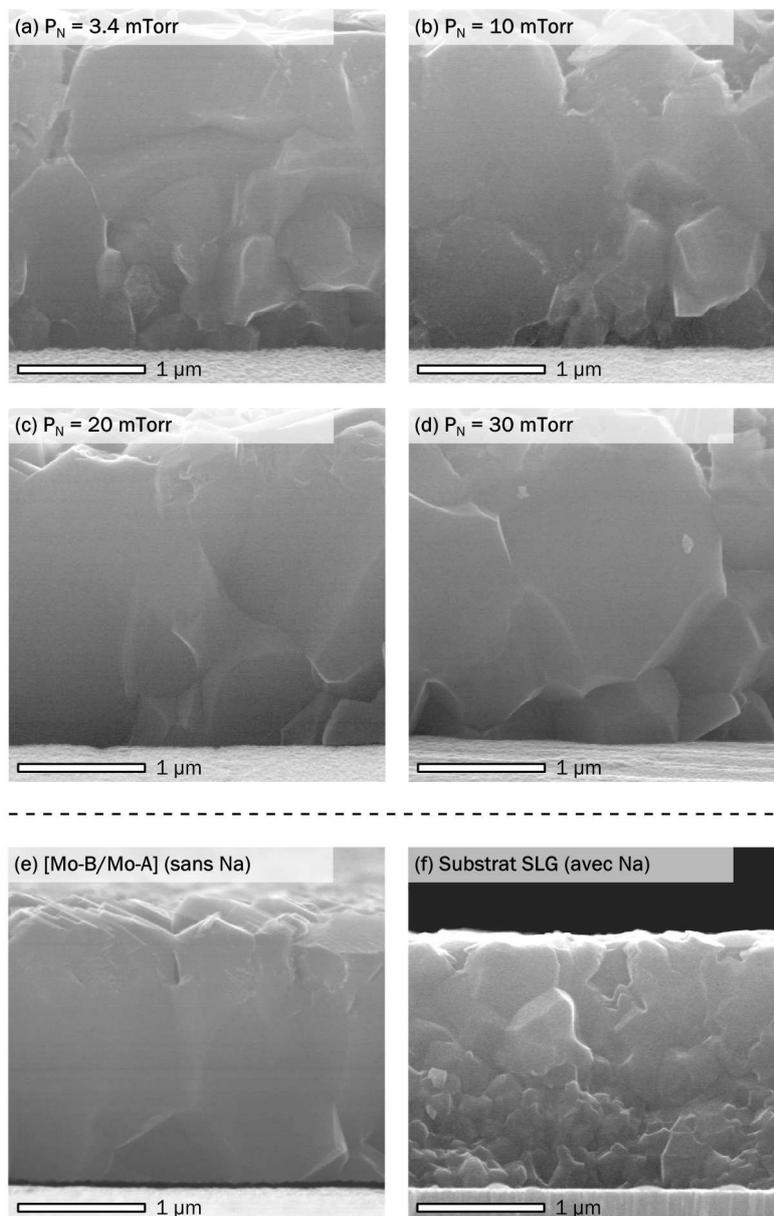


FIGURE 5.9 – Images MEB en coupe de couches de CIGS déposées par coévaporation sur des structures [Mo-B/Mo-N/Ti] en utilisant une pression  $P_N$  pendant le dépôt de la couche Mo-N de a) 3.4 mTorr, b) 10 mTorr, c) 20 mTorr et d) 30 mTorr, ainsi que sur une structure e) [Mo-B/Mo-A/Ti] (sans sodium,  $P_A = 17$  mTorr) et f) sur verre sodocalcique (SLG, contenant du sodium). Sur les images a, b, c et d, les couches de CIGS sont issues du même dépôt.

dans la couche, identifiable dans les diagrammes de diffraction X [43][45]. On peut donc raisonnablement estimer que cette différence de morphologie des pics de DRX entre les deux références est liée à la présence du sodium pendant la croissance du CIGS sur verre SLG.

Dans le cas des couches de CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-N/Ti], la forme des pics varie en fonction de  $P_N$ . On peut d'abord constater que les pics (112) des échantillons à  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr présentent un maximum autour de  $2\theta = 27.2^\circ$ , ce qui correspond à un taux de gallium très élevé (proche de 55%). Un épaulement est aussi visible vers  $2\theta = 27.02^\circ$ . Pour les échantillons à  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr, le maximum à  $27.2^\circ$  n'est pas présent et le pic (112) est centré vers  $27.09^\circ$ , comme pour l'échantillon sans sodium. Ainsi, il semble que les échantillons à  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr possèdent une distribution plus large des taux de gallium que les échantillons à  $P_N = 20$  mTorr et  $30$  mTorr. En regardant le graphe 5.10d (agrandissement du pic aux grands angles), cette différence de largeur de distribution est encore plus évidente. Concernant les petits angles (figure 5.10c), il est plus difficile de tirer des conclusions à cause des différences d'intensité de diffraction. Ainsi, on peut supposer qu'il existe un gradient de concentration en gallium plus intense dans les échantillons à  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr que dans les échantillons à  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr. Toutefois, pour tous les échantillons élaborés sur des bicouches [Mo-N/Mo-A/Ti], les pics de diffraction (112) et (220/204) sont moins larges que pour l'échantillon sur verre sodo-calcique. En supposant que seul l'effet du sodium entre en compte, on peut donc penser que sa concentration est moins élevée dans les couches de CIGS déposées sur les bicouches à base de Mo:Na que dans le CIGS déposé sur verre sodo-calcique.

Concernant les pics (220/204), les échantillons à  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr ne présentent pas de maximum aux grands angles comme pour les plans (112). Cependant, on peut noter que pour l'échantillon à  $P_N = 3.4$  mTorr, le signal de diffraction s'étend aux plus grands angles que pour les autres échantillons sur bicouches. En regardant l'agrandissement aux grands angles de ces pics (graphe 5.10f), on peut aussi voir que le pic de l'échantillon à  $P_N = 10$  mTorr est légèrement étendu vers les plus grands angles (épaulement), comparé aux échantillons à  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr. Concernant ces deux derniers échantillons, on ne peut pas clairement identifier de différence sur la largeur de pic, à cause des différences d'intensité de diffraction. Comme dans le cas des pics (112), il n'y a pas de différence clairement identifiable entre les échantillons sur bicouches aux petits angles (graphe 5.10e). Enfin, on voit que les pics (220/204) du CIGS déposé sur verre SLG sont significativement plus larges (aux grands angles comme aux petits angles) que ceux des couches déposées sur les bicouches [Mo-B/Mo-N/Ti], ce qui confirme la présence d'un gradient plus fort dans le CIGS déposé sur verre.

Afin de voir s'il y a une influence de  $P_N$  sur l'orientation préférentielle du CIGS, les pics de diffraction ont été intégrés et comparés. La table 5.1 présente les valeurs des ratios d'intensité de diffraction entre les pics (112) et les pics (220/204) du CIGS, ainsi que les facteurs de Lotgering associés à chacun de ces plans. A  $P_N = 3.4$  mTorr, le ratio des intégrales vaut 0.63, ce qui est beaucoup plus faible que dans le cas des bicouches sans sodium, dans lequel le ratio valait 2.7. Néanmoins, on peut noter que le facteur de Lotgering est supérieur à 0 (ce qui est aussi vrai pour les autres échantillons), indiquant

tout de même une orientation préférentielle (220/204). Ainsi, comme dans le cas sans sodium, le CIGS est toujours préférentiellement orienté (220/204). À  $P_N = 10$  mTorr, le ratio (220/204)/(112) est de 2.01, ce qui est dans le même ordre que le CIGS déposé sur les bicouches sans sodium. Cependant, à  $P_N = 20$  mTorr, le ratio atteint 13.64, ce qui est nettement supérieur aux valeurs observées jusque ici. De plus, dans le cas des bicouches sans sodium, nous avons vu que l'orientation (220/204) maximale est atteinte pour environ  $P_A = 10$  mTorr, et qu'elle est inférieure à  $P_A = 20$  mTorr. Dans le cas présent, c'est à  $P_N = 20$  mTorr que le maximum est atteint, avec un fort écart avec les autres échantillons. Cela peut être dû à la morphologie de la couche Mo-B qui diffère lorsqu'il est déposé sur une couche de Mo:Na au lieu d'une couche de Mo. De plus, la présence de sodium peut aussi influencer sur l'orientation préférentielle du CIGS [40] [45]. À  $P_N = 30$  mTorr, le ratio redescend à 7.1, ce qui reste nettement supérieur aux ratios observés à basse pression.

$P_N$ (mTorr)	$I_{(220/204)}/I_{(112)}$	$L_{(220/204)}$	$L_{(112)}$
3.4	0.63	0.36	-0.66
10	2.01	0.40	-0.86
20	13.64	0.73	-1.39
30	7.10	0.51	-1.31

TABLE 5.1 – Ratios d'intensité intégrée de diffraction X (220/204)/(112) et facteurs de Lotgering  $L_{hkl}$  des plans (112) et (220/204) des couches de CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-N/Ti], pour différentes valeurs de  $P_N$ . Les facteurs de Lotgering ont été calculés en prenant la fiche de diffraction de poudre JCPDS 00-035-1102 (CIGS avec  $x = 0.3$ ) comme référence.

Ces mesures de diffraction X montrent donc que l'utilisation de contacts arrières en bicouches incluant une couche de Mo:Na permet d'obtenir un diagramme de diffraction X du CIGS intermédiaire entre un échantillon sans sodium et un échantillon contenant du sodium, lorsque la pression de dépôt de la couche Mo-N est entre  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr. Ainsi, dans ces conditions, le CIGS possède une distribution de concentrations en gallium plus large qu'en l'absence de sodium, suggérant la présence d'un gradient de Ga plus marqué. En considérant les résultats de la littérature, il est possible que ce gradient soit lié à l'incorporation de sodium dans le CIGS. Dans le cas des pressions  $P_N$  plus élevées, le diagramme est plus proche d'un échantillon sans sodium, avec une concentration en gallium probablement plus uniforme. Nous avons aussi vu que l'orientation cristalline du CIGS varie fortement avec  $P_N$ , dans des proportions plus élevées que dans le cas sans sodium. Néanmoins, dans les deux cas le ratio (220/204)/(112) passe par un maximum situé entre 10 mTorr et 20 mTorr. Les différences d'orientation cristalline du CIGS entre les contacts arrières avec et sans Na peuvent s'expliquer par les différences morphologiques de la couche Mo-B et par la présence de sodium pendant la croissance du CIGS dans le cas des bicouches [Mo-B/Mo-N].

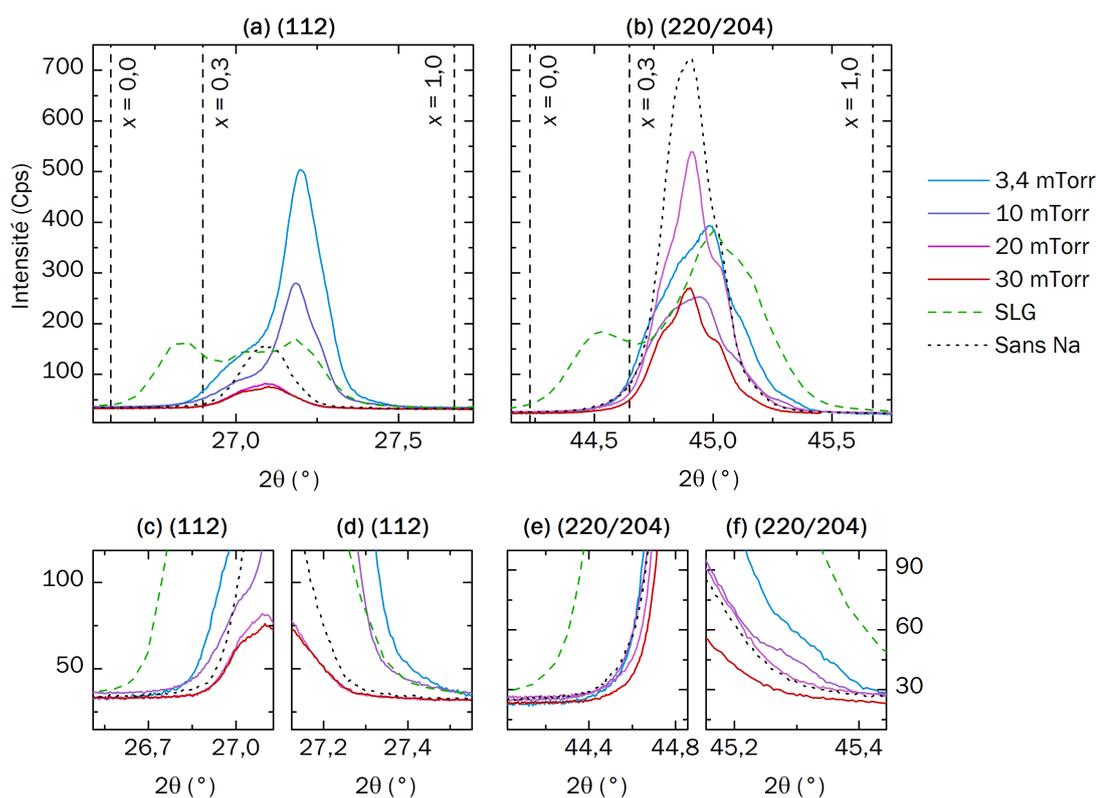


FIGURE 5.10 – Diagrammes DRX centrés sur les pics de diffraction a) (112) et b) (220/204) du CIGS, mesurés sur des couches de CIGS déposées sur des structures [Mo-B/Mo-N/Ti] et pour différentes valeurs de  $P_N$ . A titre de comparaison, le diagramme DRX d'une couche de CIGS déposée sur un substrat en verre SLG (contenant du sodium), ainsi que celui d'une couche déposée sur un contact arrière sans sodium [Mo-B/Mo-A/Ti] ( $P_A = 2$  mTorr) sont tracés. Les lignes verticales en pointillés correspondent aux positions des pics de référence du  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ , pour des compositions en gallium de  $x = 0$ ,  $x = 0.3$  et  $x = 1$ . Dans le graphe b), ces valeurs de  $x$  sont placées aux angles de diffraction des pics (220). Les graphes (c) et (d) sont des agrandissements des pics (112) aux petits angles (c) et aux grands angles (d). De même, les graphes (e) et (f) sont des agrandissements des pics (220/204) aux petits angles (e) et aux grands angles (f).

## Composition

Les analyses par diffraction X ont montré qu'il existe une distribution du taux de gallium dans le CIGS plus large sur les échantillons pour lesquels  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr, par rapport aux échantillons pour lesquels  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr, ainsi que par rapport à l'échantillon sans sodium. Cette distribution reste cependant clairement moins étendue que pour la couche de CIGS déposée sur verre sodo-calcique. Afin de voir si ces largeurs de distribution sont bien liées à la présence d'un gradient de concentration en gallium, les échantillons ont été analysés par SIMS. À partir des profils élémentaires obtenus, le ratio  $x^*$  a été calculé pour chaque point en utilisant :

$$x^* = \frac{I_{\text{Ga}}}{I_{\text{Ga}} + I_{\text{In}}} \quad (5.1)$$

avec  $I_{\text{Ga}}$  et  $I_{\text{In}}$  les intensités respectives des signaux SIMS du gallium et de l'indium. Ce ratio est appelé  $x^*$  car il doit être différentié du ratio  $x = [\text{Ga}] / ([\text{Ga}] + [\text{In}])$  qui correspond à la valeur réelle de la composition. En effet, la détermination de  $x$  nécessite l'étalonnage de la mesure SIMS. Néanmoins,  $x^*$  fournit une information semi-quantitative valable pour comparer les différents échantillons.

La figure 5.11a présente les profils de  $x^*$  dans l'épaisseur de la couche de CIGS. Pour tous les échantillons, le profil est celui d'un double gradient typique des couches de CIGS déposés par co-évaporation en 3 étapes (voir chapitre 2). On distingue ainsi un gradient avant, caractérisé par la différence de concentration  $\Delta x_{\text{av}}^*$  entre la face avant et le *notch* (point de concentration en Ga minimale) et un gradient arrière, caractérisé par la différence de concentration  $\Delta x_{\text{ar}}^*$  entre la face arrière et le *notch*.

En regardant les gradients arrières, on peut voir qu'il existe un gradient de gallium élevé dans la couche de CIGS déposée sur verre SLG, comparé aux couches déposées sur les structures [Mo-B/Mo-N/Ti]. Cela confirme donc les suppositions émises en analysant les mesures de DRX, indiquant une dispersion plus large des taux de Ga dans la couche déposée sur verre. Tandis qu'au niveau du contact arrière, l'écart de  $x^*$  est faible, la différence au niveau du *notch* est très marquée. Cela explique l'importante étendue des pics de diffraction vers les petits angles (faibles concentrations en gallium) du CIGS de cet échantillon (voir figure 5.10). Dans le cas des échantillons basés sur les bicouches [Mo-B/Mo-N], l'intensité des gradients arrières varie avec  $P_N$ . On peut notamment distinguer une différence significative de  $\Delta x_{\text{ar}}^*$  lorsque  $P_N$  passe de 10 mTorr à 20 mTorr. En effet, le gradient arrière est plus important pour les basses valeurs de  $P_N$ , ce qui confirme la plus large distribution de concentrations en Ga observée en DRX pour ces échantillons.

Les gradients avant sont moins prononcés que les gradients arrières. En effet, pour tous les échantillons, on a  $\Delta x_{\text{av}}^* < \Delta x_{\text{ar}}^*$ . Cela peut s'expliquer par un ratio des flux d'évaporation de l'In et du Ga pendant l'étape 3 du procédé de co-évaporation différent de celui de l'étape 1, lié à l'utilisation de températures différentes. Comme pour les gradients arrière, on constate que le gradient avant dans la couche de CIGS déposée sur verre est nettement plus important que pour le CIGS déposée sur les bicouches [Mo-B/Mo-N/Ti]. De même, plus  $P_N$  est élevée dans le cas des bicouches sur Ti, moins le gradient avant est important.

Ces mesures SIMS, combinées aux analyses par DRX, montrent donc qu'il existe bien des différences de gradients de Ga dans la couche de CIGS en fonction de la pression utilisée pendant le dépôt de la couche Mo-N. Les gradients plus importants observés pour les plus faibles valeurs de  $P_N$  laissent supposer que le sodium a davantage diffusé dans le CIGS dans ces conditions. Afin de vérifier cette supposition, le sodium a aussi été mesuré par SIMS dans les différents échantillons. De plus, l'étalonnage a permis d'effectuer une mesure quantitative de cet élément dans la couche de CIGS. La figure 5.10b présente les profils de concentration en sodium dans les différentes couches de CIGS. L'échantillon sur verre possède bien une concentration en sodium supérieure aux échantillons à base de bicouches sur substrats en titane, ce qui est en accord avec les différences morphologiques et cristallographiques. De plus, dans le cas des structures [Mo-B/Mo-N/Ti], les échantillons à  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr ont un taux de sodium significativement plus élevé que ceux à  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr. Cet écart est en accord avec la présence plus importante du bimorphisme, ainsi que les gradients plus prononcés du taux de gallium observés pour  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr. Pour les échantillons sur verre et sur bicouches avec une basse valeur de  $P_N$ , la concentration en sodium diminue en partant du contact arrière jusqu'à environ  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur, puis elle remonte jusqu'au contact avant. Cette variation, déjà observée sur des couches de CIGS déposées en présence de Na [64][93], peut être liée en partie aux effets de matrice induits par les gradients de Ga. Dans le cas des échantillons pour lesquels  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr, le profil de concentration en sodium est plus uniforme.

La table 5.2 présente pour chaque échantillon, les concentrations absolues et relatives (vis-à-vis de l'échantillon sur verre SLG) en sodium du CIGS, ainsi que l'amplitude des gradients de gallium avant et arrière. Les valeurs de concentrations sont obtenues par intégration du profil de [Na] dans l'épaisseur de la couche. On voit donc que pour  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr, la concentration en sodium est plus de 2 fois supérieure au cas où  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr. La différence entre  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr n'est pas significative (on considérant une erreur relative de 10 %), et il en est de même pour la différence entre  $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr. On voit aussi que l'amplitude du gradient arrière de Ga à basse pression (3.4 mTorr et 10 mTorr) vaut plus de 1.5 fois celle des échantillons à haute pression (20 mTorr, 30 mTorr). Concernant le gradient avant, la différence concerne essentiellement les échantillons aux valeurs extrêmes de  $P_N$ . En effet, tandis que son amplitude est identique à  $P_N = 10$  mTorr et  $P_N = 20$  mTorr, il existe une différence de plus d'un facteur 3 entre  $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr. Ce tableau confirme aussi que les bicouches [Mo-B/Mo-N], dans la configuration étudiée, ne suffisent pas à atteindre la concentration en Na obtenue sur verre SLG.

En tenant compte des caractéristiques structurelles (morphologie, composition, structure cristalline) des bicouches [Mo-B/Mo-N], il est difficile d'expliquer les différences de diffusion du sodium en fonction de  $P_N$ . En effet, nous avons vu qu'une pression plus élevée mène à la formation d'une couche de Mo:Na ayant une surface spécifique plus élevée, ainsi qu'à la présence de davantage d'oxygène. Dans le cas de la diffusion du sodium provenant de substrats en verre SLG à travers le contact arrière en Mo, des études ont montré que le Na diffuse préférentiellement via les joints de grain de la couche de

Substrat	$P_N$ (mTorr)	[Na] ( $\text{cm}^{-3}$ )	[Na] normalisé	$\Delta x_{av}^*$	$\Delta x_{ar}^*$
[Mo-B/Mo-N/Ti]	3.4	$9.7 \times 10^{18}$	0.64	0.10	0.18
[Mo-B/Mo-N/Ti]	10	$9.3 \times 10^{18}$	0.61	0.07	0.16
[Mo-B/Mo-N/Ti]	20	$3.5 \times 10^{18}$	0.23	0.07	0.11
[Mo-B/Mo-N/Ti]	30	$3.8 \times 10^{18}$	0.25	0.03	0.10
[Mo/SLG]	/	$1.5 \times 10^{19}$	1	0.18	0.28

TABLE 5.2 – Concentration en sodium et amplitude des gradients de taux de gallium mesurés par SIMS dans les couches de CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-N/Ti] et sur le substrat en verre SLG.

Mo [65]. De plus, il a été montré que des contacts arrière volontairement oxydés permettent d'améliorer la diffusion du sodium vers le CIGS, du fait de l'affinité du Na pour l'oxygène [36]. Dans le cas présent, on voit que le sodium diffuse mieux dans le CIGS lorsque la couche de Mo:Na est plus dense et qu'elle contient moins d'oxygène, ce qui est donc l'inverse de ce que l'on aurait pu attendre. La porosité et le taux d'oxygène de la couche Mo-N ne sont pas les seules propriétés du contact arrière qui sont influencées par  $P_N$ . En effet, la morphologie de la couche Mo-B est elle aussi altérée par les variations de  $P_N$ , comme observé sur les images MEB. Ce phénomène avait aussi été mis en évidence dans le chapitre 4. La couche Mo-B étant située entre la couche Mo-N et le CIGS, il est probable qu'elle joue un rôle dans la diffusion du sodium vers le CIGS. Cependant, lorsque  $P_N$  est plus élevée ( $P_N = 20$  mTorr et  $P_N = 30$  mTorr, voir figure 5.5), on constate que la couche Mo-B possède de plus petits grains. Cela implique qu'il existe davantage de joints de grains susceptibles de jouer le rôle de canaux de diffusion pour le sodium, ce qui n'est encore une fois pas en accord avec les mesures de concentration en sodium en fonction de  $P_N$ .

Un explication possible vient du fait que contrairement aux substrats en verre, la source de sodium dans les structures [Mo-B/Mo-N/Ti] est limitée à la couche Mo-N d'environ 450 nm. Ainsi, la concentration en sodium dans le substrat étant quasi-nulle, le sodium peut aussi diffuser de la couche Mo-N vers le substrat, et pas uniquement vers le CIGS. De plus, le procédé de dépôt de CIGS par co-évaporation est toujours précédé d'une étape de thermalisation du substrat à 400°C (incluant la montée en température des sources) pendant 30 minutes, lors de laquelle le sodium peut commencer à migrer vers le substrat en l'absence de dépôt de CIGS en surface. Il est donc possible que dans le cas d'une couche Mo-N déposée à plus haute pression, cette migration soit facilitée pour les raisons expliquées précédemment. Ainsi, il pourrait y avoir une déplétion en sodium accrue de la couche Mo-N avant le dépôt de CIGS dans le cas des plus hautes pressions  $P_N$ , expliquant les concentrations en sodium moins élevées dans le CIGS.

### 5.3.3 Cellules solaires

Les analyses des couches de CIGS ont montré que la variation de la pression  $P_N$  permet d'influer sur la diffusion du sodium provenant de la couche Mo-N. Nous avons aussi vu que dans tous les cas, la concentration en sodium dans le CIGS déposé sur les

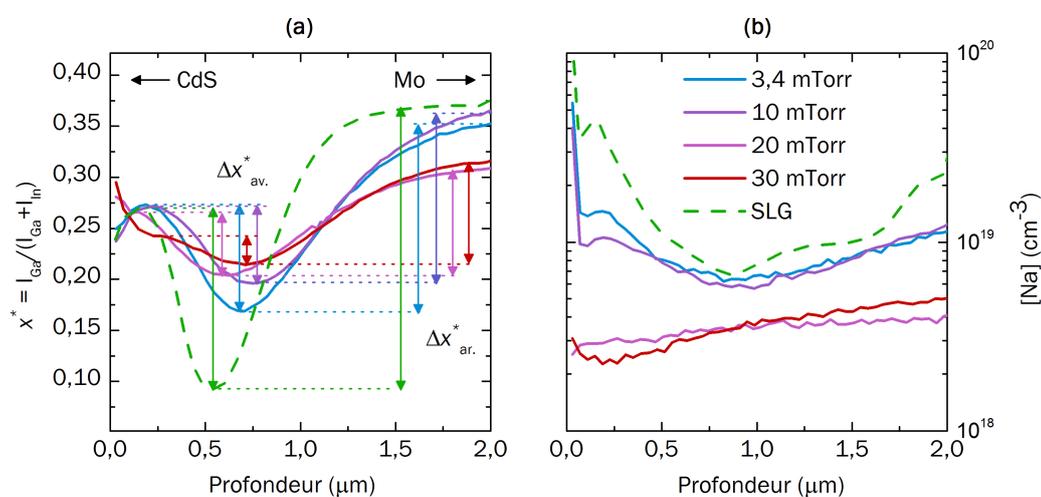


FIGURE 5.11 – a) Profil du ratio des intensités de signaux SIMS  $x^* = I_{\text{Ga}} / (I_{\text{Ga}} + I_{\text{In}})$  en fonction de la profondeur d'analyse, mesurés dans les couches de CIGS déposées sur des structures [Mo-B/Mo-N/Ti] à différentes valeurs de  $P_N$  (voir légende) et sur verre sodo-calcique (SLG). Les double-flèches de droite indiquent les différences de concentration en gallium  $\Delta x_{\text{ar}}^*$  correspondant au gradient arrière. De même, les double-flèches de gauche indiquent les différences de concentration en gallium  $\Delta x_{\text{av}}^*$  induites par le gradient avant. b) Profil de concentration en sodium mesuré par SIMS dans les couches de CIGS déposées sur des structures [Mo-B/Mo-N/Ti] et sur verre sodo-calcique (SLG).

bicouches [Mo-B/Mo-N] est inférieure à celle mesurée dans le CIGS déposé sur verre SLG. Ces différences de concentration en sodium peuvent induire un changement de dopage, et donc de densité de porteurs dans le CIGS [94][95].

### Dopage

Afin de voir l'effet des différents bicouches [Mo-B/Mo-N/Ti] sur la densité de porteurs, des mesures de capacité ( $C(V)$ ) ont été réalisées sur les cellules complétées. La figure 5.12a présente les profils de densité de porteurs  $N(W)$  déterminés à partir de ces mesures, incluant une référence avec sodium sur verre SLG, ainsi qu'une référence sans sodium. Les valeurs de la densité de porteurs dans la partie uniforme du profil sont tracées en fonction de  $P_N$  dans la figure 5.12b. Il existe un écart de 3 ordres de grandeur entre l'échantillon sans sodium et l'échantillon sur verre SLG. D'autre part, on voit que les échantillons sur bicouches [Mo-B/Mo-N/Ti] ont tous une densité de porteurs supérieure d'au moins un ordre de grandeur à l'échantillon sans sodium. Dans le cas où  $P_N = 3.4$  mTorr, la densité de porteurs est quasi-identique à celle de l'échantillon sur verre SLG (environ  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). On peut aussi voir une variation du dopage en fonction de  $P_N$ . En effet, plus  $P_N$  est faible, plus la densité de porteurs est élevée. Cela est cohérent avec les concentrations en sodium plus élevées mesurées sur les échantillons à basse pression ( $P_N = 3.4$  mTorr et  $P_N = 10$  mTorr). Cependant, l'évolution du dopage en fonction de  $P_N$  est plus progressive que la variation de concentration en Na mesurée en SIMS, qui est surtout visible lorsque  $P_N$  passe de 10 mTorr à 20 mTorr. De plus, malgré un écart notable de concentration en sodium, la densité de porteurs de l'échantillon à  $P_N = 3.4$  mTorr est presque identique à la référence sur verre SLG. On peut donc supposer que la variation du dopage observée n'est pas uniquement induite par la variation de concentration en sodium.

### Performances

Afin de voir l'effet des conditions de dépôt de la couche Mo-N sur les performances, et plus généralement l'effet de l'utilisation de bicouches à base de Mo:Na sur les performances des cellules solaires, les dispositifs ont été mesurés par  $J(V)$  sous éclaircissement. De plus, deux dépôts de CIGS supplémentaires (CIGS B et C) ont été réalisés afin d'accumuler davantage de données. Dans le cas du CIGS C, des valeurs intermédiaires de  $P_N$  ont été utilisées pour fabriquer les contacts arrières.

La figure 5.13 présente les valeurs des caractéristiques photovoltaïques ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) en fonction de  $P_N$  pour les 3 dépôts de CIGS réalisés. Les performances sont nettement supérieures aux échantillons sans sodium présentés dans l'étude précédente. En effet, on constate en moyenne un gain de plus de 100 mV de  $V_{oc}$ , de 5% de facteur de forme, et de 2% de rendement. Le  $J_{sc}$  est moins affecté. Les forts écarts-types de courant ( $> 1 \text{ mA/cm}^2$ ) sont dûs à la moins bonne précision d'isolation des cellules de  $0.5 \text{ cm}^2$ , qui entraîne des variations de leur surface réelle et donc de l'estimation du  $J_{sc}$ . On peut constater des rendements dépassant 12% alors que le rendement maximum sur les bicouches sans sodium est de 10%. On voit aussi que les variations dépôt à dépôt sont

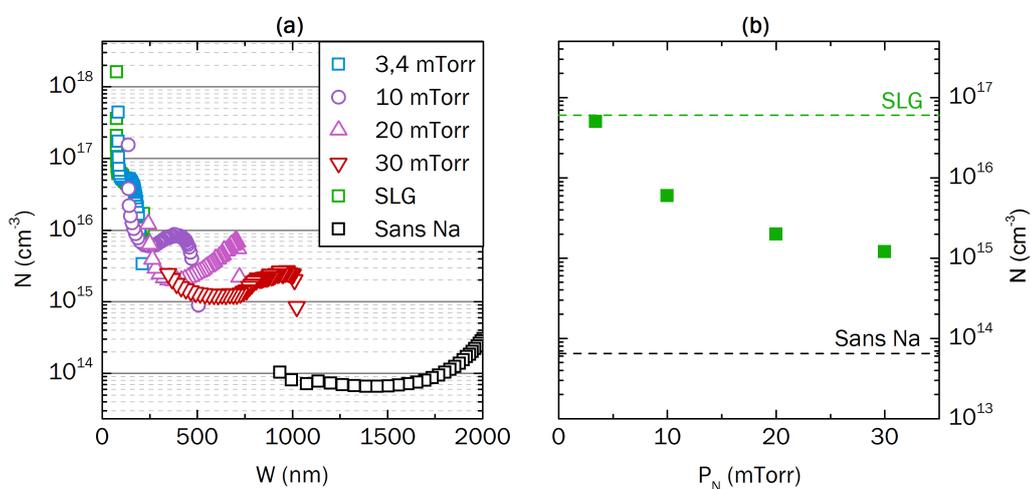


FIGURE 5.12 – a) Densité de porteurs  $N$  en fonction de la largeur de la zone de déplétion  $W$  dans le CIGS déterminés par mesure  $C(V)$  à 10kHz. Les mesures ont été réalisées sur des cellules fabriquées sur les bicouches [Mo-B/Mo-N/Ti] en utilisant différentes pressions  $P_N$  pendant le dépôt de la couche Mo-N. Les valeurs mesurées sur des cellules fabriquées sur un substrat en verre SLG et un substrat Ti recouvert d'un contact arrière sans sodium [Mo-B/Mo-A/Ti] sont aussi tracés. b) Densité de porteurs dans le CIGS déposé sur [Mo-B/Mo-N/Ti] en fonction de  $P_N$ , déterminé à partir des mesures  $C(V)$ . Les lignes horizontales indiquent les valeurs des échantillons de référence, sur verre SLG (en vert, avec sodium) et sur substrats [Mo-B/Mo-A/Ti] (en noir, sans sodium).

réduites par rapport à l'étude sans sodium, avec un écart de rendement moyen entre échantillons de référence ne dépassant pas 1.6% absolu.

Pour toutes les caractéristiques, aucune tendance claire n'émerge dans la gamme de pressions [3.4 mTorr:20 mTorr]. En effet, bien que pour le CIGS A les performances augmentent faiblement lorsque  $P_N$  augmente jusqu'à 20 mTorr, cette variation n'est pas confirmée par les deux autres dépôts de CIGS (B et C). Il semble donc que la pression de dépôt de la couche Mo-N n'est pas un paramètre critique lorsqu'elle est comprise dans cette gamme, malgré ses effets sur la diffusion du sodium et les propriétés structurales du CIGS. On constate par contre qu'au-delà de 20 mTorr, les performances semblent généralement moins bonnes. Cela peut provenir de plusieurs facteurs. Premièrement, nous avons vu que la couche Mo-N déposée à  $P_N = 30$  mTorr présente des craquelures (voir figure 5.5h), ce qui suggère une certaine instabilité des couches déposées à très haute pression. De plus, les analyses SIMS ont montré que le sodium diffuse moins dans le CIGS à  $P_N = 30$  mTorr que pour les basses pressions. Enfin, la densité de porteurs dans le CIGS est aussi la moins élevée pour ces échantillons.

Afin d'étudier les effets de  $P_N$  sur les résistances parasites et les caractéristiques de la jonction, des mesures  $J(V)$  sous obscurité ont été réalisées sur les différentes cellules. La figure 5.14 présente ces différentes caractéristiques mesurées en fonction de  $P_N$ , pour les trois dépôts de CIGS. On peut voir que la résistance série a généralement tendance à augmenter lorsque  $P_N$  augmente. La tendance est donc très différente du cas sans sodium, où  $R_s$  diminue entre 2 mTorr et 20 mTorr, avant de remonter à 30 mTorr. Cependant, on peut voir que l'amplitude de variation de  $R_s$  reste faible, et que les valeurs mesurées sont toutes inférieures à  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Ainsi, les cellules fabriquées en utilisant des bicouches contenant du sodium possèdent une résistance en série réduite. Cela peut être lié au fait que la densité de porteurs dans le CIGS est plus élevée en présence de sodium, ce qui augmente donc sa conductivité. Cet effet du sodium sur la conductivité du CIGS a déjà été démontré précédemment [47]. De plus, nous avons vu que la concentration en sodium dans le CIGS est plus élevée lorsque  $P_N$  est plus faible, ce qui peut expliquer l'augmentation de  $R_s$  avec  $P_N$ . Concernant la résistance parallèle, aucun effet de  $P_N$  n'est identifiable, hormis une valeur significativement basse (inférieure à  $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) pour  $P_N = 30$  mTorr. Cette différence peut être encore une fois expliquée par l'instabilité des couches de Mo:Na déposées à cette pression (voir figure 5.5h), qui peut être la source de court-circuits. Pour les autres échantillons, les valeurs de  $R_{sh}$  sont suffisamment élevées ( $R_{sh} > 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) pour ne pas induire de variations notables de performances.

Sur une même série (CIGS A, B ou C), le courant de saturation subit des variations d'environ 1 ordre de grandeur lorsque  $P_N$  varie. Pour les séries CIGS A et B, il atteint une valeur minimale (inférieure à  $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ) à  $P_N = 20$  mTorr, expliquant le  $V_{oc}$  maximal mesuré pour ces mêmes échantillons. La tendance est différente pour la série CIGS C, où le courant de saturation semble augmenter continuellement. Dans tous les cas, la variation de  $V_{oc}$  est bien expliquée par la variation du courant de saturation. On ne peut cependant pas établir de lien entre la concentration en sodium mesurée en SIMS et le courant de saturation. Concernant le facteur d'idéalité  $n$ , sa valeur va d'environ 1.7 à plus de 2, avec une tendance difficilement identifiable. On peut toutefois noter un minimum à  $P_N = 20$  mTorr pour les séries A et B, comme dans le cas du courant de

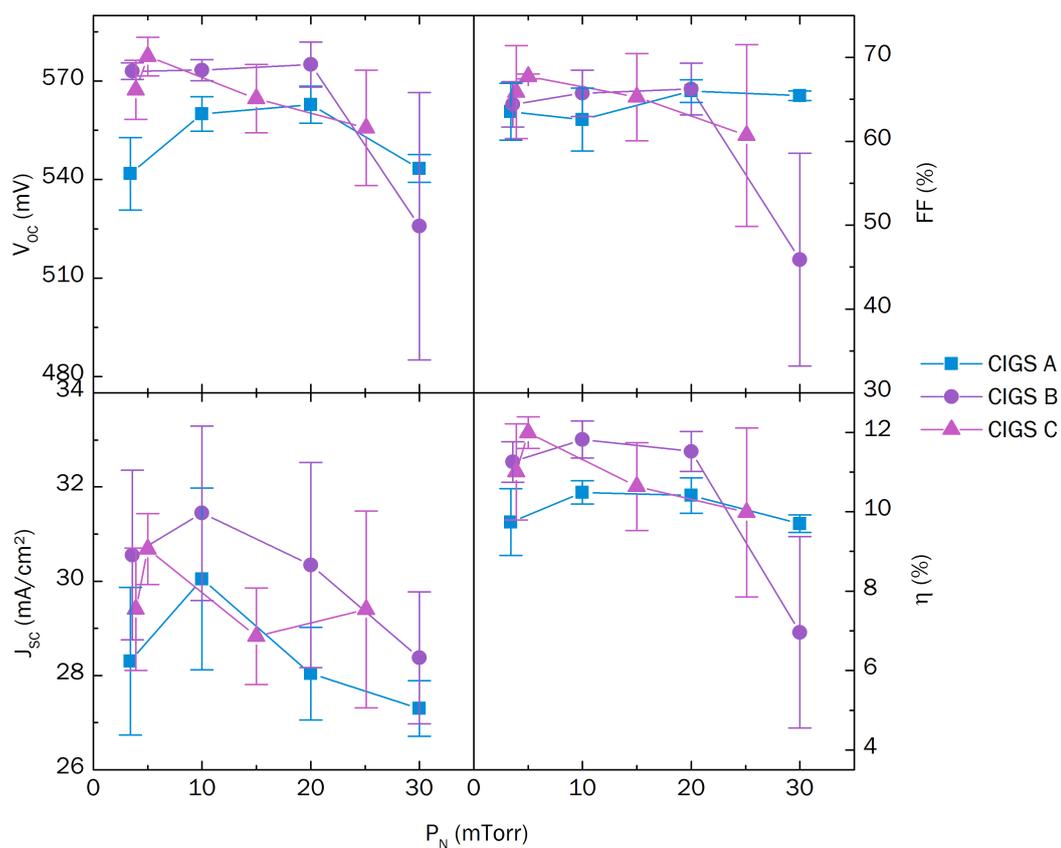


FIGURE 5.13 – Caractéristiques photovoltaïques ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-N/Ti] en fonction de la pression  $P_N$  utilisée pour déposer la couche Mo-N. Les valeurs sont extraites de 3 dépôts de CIGS (A,B,C) réalisés sur différents jeux d'échantillons.

saturation. De plus, une valeur très élevée ( $n \approx 3.3$ ) est mesurée à  $P_N = 30$  mTorr pour la série CIGS B. Comme dans l'étude sans sodium, cette valeur est due à la prédominance des résistances parasites sur la mesure  $J(V)$  sous obscurité. On peut en effet voir que pour cet échantillon, on mesure une valeur de  $R_{sh}$  moyenne de l'ordre de la centaine d' $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , indiquant des court-circuits importants.

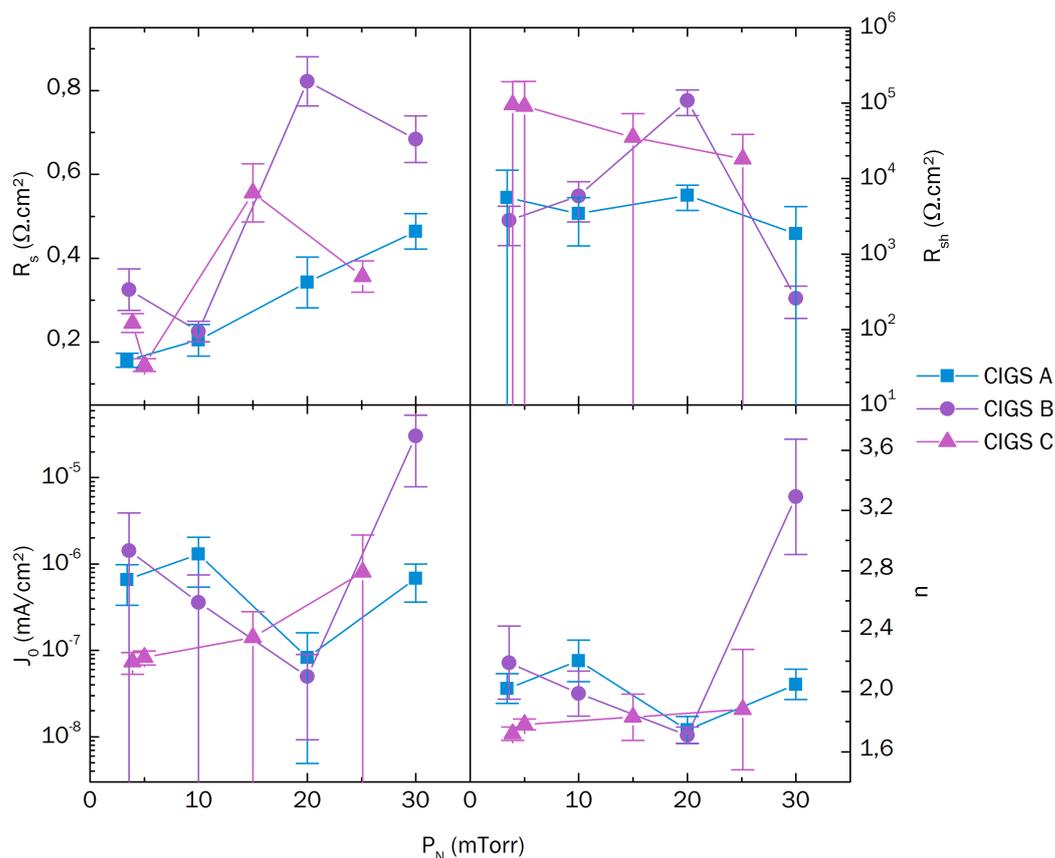


FIGURE 5.14 – Caractéristiques ( $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $J_0$ ,  $n$ ) extraites de mesures  $J(V)$  sous obscurité de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-N/Ti] en fonction de la pression  $P_N$  utilisée pour déposer la couche Mo-N. Les valeurs sont extraites de 4 dépôts de CIGS (A,B,C,D) réalisés sur différents jeux d'échantillons.

Afin de comparer l'effet de la pression de dépôt de la couche inférieure (Mo-N ou Mo-A) sur les performances de la cellule dans le cas des bicouches avec et sans sodium, les valeurs relatives des caractéristiques mesurées par  $J(V)$  sont présentées dans la figure 5.15. Concernant toutes les caractéristiques photovoltaïques ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ), on peut voir que dans la gamme de pressions [2 mTorr:20 mTorr] la variation dans le cas avec sodium ([Mo-B/Mo-N]) est faible par rapport à celle observée sans sodium ([Mo-B/Mo-A]). Cependant, lorsque la pression approche 30 mTorr, des pertes de performance significatives apparaissent sur les échantillons avec sodium. Nous avons pu expliquer ces pertes par

les instabilités (craquelures) de la couche Mo-N déposée à haute pression, ce qui n'est pas observé sur les couches Mo-A.

La résistance série évolue de manière très différente selon le type de couche inférieure (Mo-B ou Mo-N) utilisée. En effet, tandis que dans le cas sans sodium une réduction de la résistance série était observée sur la plage [2 mTorr:20 mTorr], suivie d'une remontée à  $P_A = 30$  mTorr, on peut voir que dans le cas d'une couche inférieure en Mo:Na la résistance série a tendance à augmenter continuellement. Comme expliqué précédemment, on suppose que cet effet est lié aux variations de concentration en sodium dans le CIGS, ce qui influe sur son dopage, et donc sa conductivité. Du point de vue des court-circuits ( $R_{sh}$ ), les variations sont faibles sur la gamme [2 mTorr:20 mTorr] pour les deux types de couches inférieures. Au-delà de 20 mTorr, on observe une divergence probablement due à l'instabilité des couches de Mo:Na à l'utilisation d'une haute pression de dépôt. Concernant le courant de saturation et le facteur d'idéalité, on note des variations plus importantes en fonction de  $P_N$  dans le cas des bicouches avec sodium. Ces différences peuvent encore une fois être attribuées aux variations de concentration en sodium (surtout dans la gamme [2 mTorr:20 mTorr]) et aux problèmes de stabilité des couches de Mo:Na à haute pression ( $P_N = 30$  mTorr).

### Substrats en acier inoxydable

Comme dans l'étude précédente, des bicouches [Mo-B/Mo-N] ont été déposés sur des substrats en acier inoxydable, ce qui permet de voir les effets de l'utilisation d'une couche inférieure en Mo:Na sur ce type de substrat. Des cellules CIGS ont ensuite été élaborées, en déposant le CIGS sur 4 échantillons simultanément. La figure 5.16 présente les valeurs des différentes caractéristiques des dispositifs photovoltaïques, mesurées sous éclairage et sous obscurité sur ces échantillons. Les valeurs mesurées sur les échantillons sans sodium sont aussi tracées dans un but de comparaison. On peut voir que l'utilisation de la couche inférieure en Mo:Na permet d'obtenir de meilleures caractéristiques photovoltaïques ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) pour toutes les valeurs de  $P_N$ . C'est pour les basses valeurs de pression (2 mTorr - 10 mTorr) que le gain est le plus important. Cela est essentiellement lié aux moins bonnes performances des cellules sans sodium déposées à basse pression. On voit aussi que dans le cas des contacts arrières avec sodium, les variations de performances sont faibles lorsque  $P_N$  varie (comme dans le cas du Ti). Cela montre que l'apport de sodium permet de "niveler par le haut" les performances des cellules et de les rendre probablement moins sensibles aux autres facteurs. Dans le cas où  $P_N = P_A = 30$  mTorr, l'écart entre les deux types de contacts arrières est réduit. Cela s'explique par les moins bonnes performances des cellules sur les bicouches [Mo-B/Mo-N], comme dans le cas des substrats en Ti.

La résistance série est nettement réduite par l'utilisation des contacts arrières avec sodium. Comme expliqué précédemment, cette différence peut provenir de différences de taux de dopage (et donc de conductivité) du CIGS induites par la présence du Na. Concernant la résistance parallèle, il n'y a pas de différence significative entre les deux types de bicouches. Hormis pour  $P_N = 10$  mTorr, le courant de saturation lui aussi est du même ordre de grandeur dans les deux cas, ce qui ne permet pas d'expliquer clairement

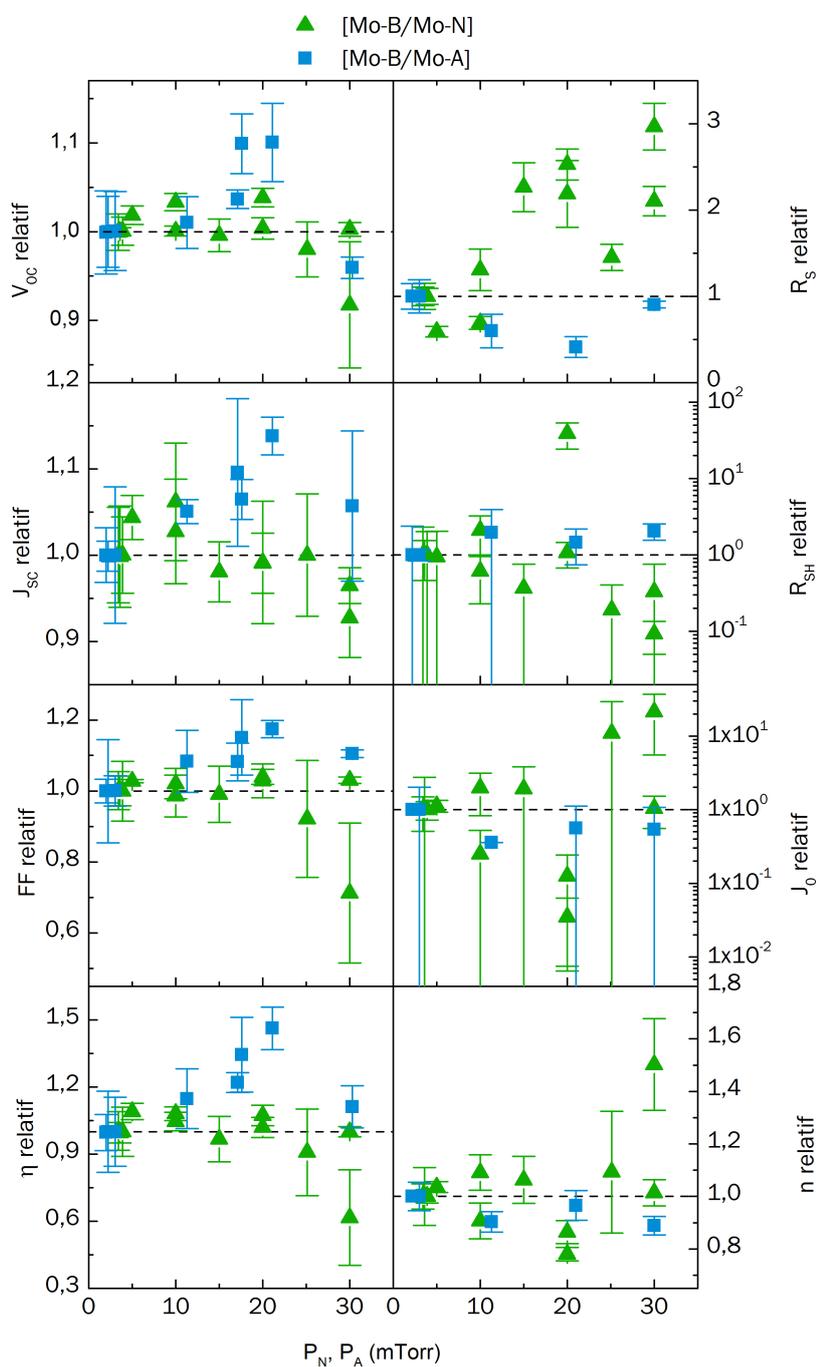


FIGURE 5.15 – Caractéristiques relatives mesurées sous éclaircissement ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) et sous obscurité ( $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $J_0$  et  $n$ ) de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-N/Ti] et [Mo-B/Mo-A/Ti] en fonction de la pression ( $P_N$  ou  $P_A$ ) utilisée pour déposer la couche inférieure (Mo-N ou Mo-A).

le gain de  $V_{oc}$  observé sur les substrats avec sodium. Une conclusion analogue peut être tirée concernant le facteur d'idéalité de la diode. On voit notamment que pour  $P_N = 20$  mTorr, ces deux paramètres sont plus élevés dans le cas des contacts arrières avec sodium, alors que le  $V_{oc}$  est lui aussi supérieur. Ces valeurs contradictoires peuvent être dues aux incertitudes dans la détermination de  $J_0$  et  $n$ .

Afin d'avoir une vision plus générale des améliorations apportées par l'incorporation de sodium sur les deux types de substrats (Ti et acier inoxydable), la figure 5.17 présente les courbes  $J(V)$  des meilleures cellules obtenues avant et après optimisation des contacts arrières sans sodium, et après optimisation des contacts arrières avec sodium. Dans le cas des substrats en Ti, la cellule avec contact arrière à base de Mo:Na présente un  $V_{oc}$  et  $J_{sc}$  nettement supérieurs à la meilleure cellule sans sodium, avec des gains respectifs de 94 mV et de 3.2 mA/cm<sup>2</sup>. Notons toutefois que la valeur du  $J_{sc}$  est nettement supérieure à la moyenne des cellules mesurées pour cet échantillon. De plus, le rendement de cette cellule est comparable (à l'erreur de mesure près) à une cellule déposée sur verre, ce qui constitue l'objectif de ces travaux de thèse. Dans le cas des substrats en acier, le gain de l'apport de sodium concerne essentiellement le  $V_{oc}$  et le FF, ce qui est caractéristique des effets du sodium. On voit que le rendement de la meilleure cellule sur ces substrats reste inférieur d'environ 3% absolus à la référence sur verre. Cela peut être dû à la diffusion du Fe provenant de l'acier, comme présenté dans le chapitre précédent. Ainsi, il est nécessaire d'adapter l'épaisseur de la couche de Mo ou de Mo:Na afin de réduire la diffusion du Fe dans le CIGS et d'atteindre des rendements supérieurs. La rugosité plus élevée des substrats acier ( $R_{RMS} \approx 280$  nm au lieu de  $R_{RMS} \approx 80$  nm pour le Ti) peut aussi être en cause dans les performances réduites.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les différences entre le Mo et le Mo:Na du point de vue du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique DC. Bien que ces deux matériaux soient constitués de la même matrice (polycristal de Mo), la présence de 5% massiques de  $Na_2MoO_4$  dans le cas du Mo:Na induit des changements de couple courant/tension utilisé dans le procédé. Au niveau des couches minces déposées, il existe des différences importantes entre les deux matériaux. Ainsi, la morphologie des grains, la taille des cristallites, la stabilité aux hautes pressions de dépôt ( $P_N = 30$  mTorr), ainsi que la résistance électrique sont tous propres aux couches de Mo:Na. La morphologie de la couche Mo-B est aussi différente, puisque qu'elle est affectée par la morphologie de la couche sous-jacente. Nous avons ainsi pu confirmer les résultats du chapitre précédent qui mettaient en évidence cette dépendance morphologique de la couche supérieure de Mo (Mo-B) envers la couche inférieure de Mo (Mo-A).

Il a aussi été montré que la pression utilisée pendant le dépôt des couches de Mo:Na influe sur leur morphologie, leur résistance électrique, leurs propriétés cristallines et leurs propriétés optiques. Ces variations se font dans le même sens que dans le cas sans sodium, mais dans des proportions différentes. Ainsi, généralement l'effet de la pression est décuplé, ce qui mène à une très mauvaise qualité de matériau à  $P_N = 30$  mTorr.

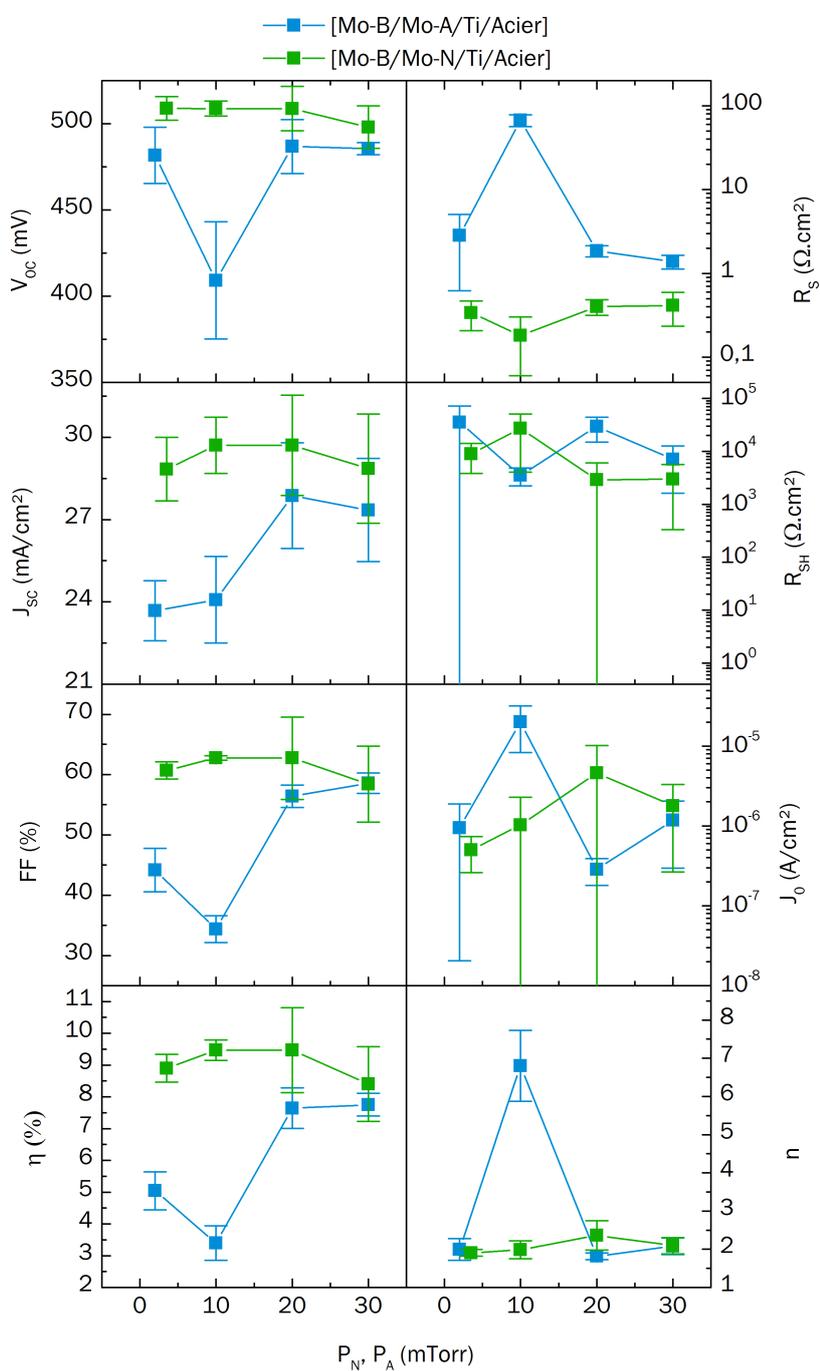


FIGURE 5.16 – Caractéristiques mesurées sous éclairciment ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) et sous obscurité ( $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $J_0$  et  $n$ ) de cellules CIGS déposées sur les structures [Mo-B/Mo-A/Ti/Acier inoxydable] et [Mo-B/Mo-N/Ti/Acier inoxydable] en fonction de la pression ( $P_A$  ou  $P_N$ ) utilisée pour déposer la couche inférieure (Mo-A ou Mo-N). Dans les deux cas, les 4 échantillons sont issus du même dépôt de CIGS.

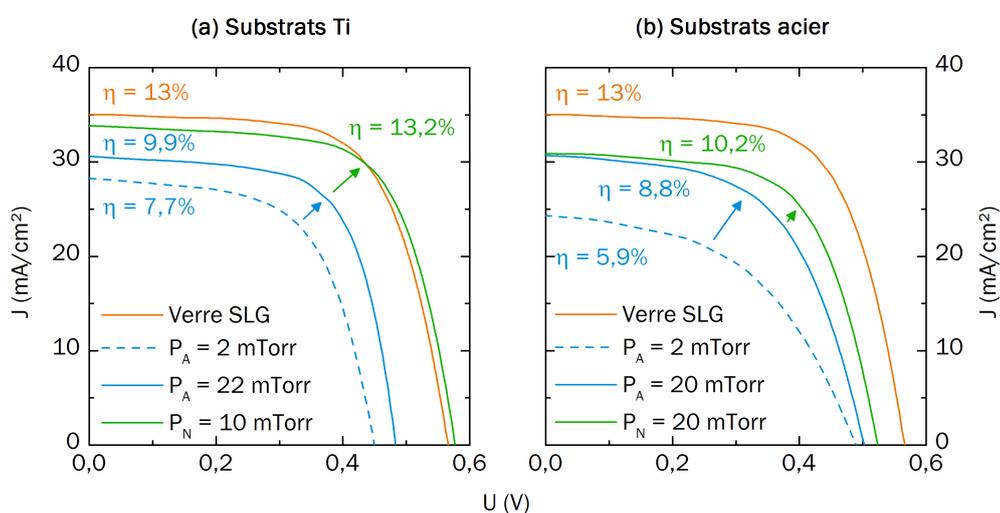


FIGURE 5.17 – Courbes  $J(V)$  des meilleures cellules obtenues sur des échantillons avec bicouches [Mo-B/Mo-A] de référence ( $P_A = 2$  mTorr, ligne en pointillés) et avec la pression  $P_A$  donnant les meilleurs résultats (courbe bleue continue), ainsi que sur des échantillons avec bicouches [Mo-B/Mo-N] avec la pression  $P_N$  donnant les meilleurs résultats (courbe verte continue), comparées à une courbe mesurée sur une cellule déposée sur verre sodocalcique (courbe orange). Les deux types de substrats, a) Ti et b) acier inoxydable sont comparés.

L'ajout de la couche Mo-B permet, comme dans le cas sans sodium, de maintenir une faible résistance électrique, ainsi qu'une haute réflexion optique. La pression utilisée influe aussi sur la concentration en oxygène dans les couches, ce qui est probablement lié aux variations de surface spécifique.

La diffusion du sodium dans le CIGS à partir des bicouches [Mo-B/Mo-N] a été confirmée par analyse SIMS. Cette diffusion est plus importante lorsque la couche Mo-N est déposée à basse pression (3.4 mTorr). La présence plus ou moins importante de sodium dans le CIGS se manifeste dans la morphologie des couches de CIGS (bimorphisme), dans le diagramme de diffraction X (distribution plus large des distances interplanaires et donc des concentrations en gallium), ainsi que dans l'amplitude des gradients de gallium observés en SIMS. Dans le cas des dispositifs photovoltaïques, l'augmentation de la densité de porteurs est aussi induite par la présence de sodium. Toutefois, nous avons aussi montré que le taux de sodium dans le cas des bicouches [Mo-B/Mo-N] reste inférieur à celui mesuré dans le CIGS déposé sur substrat en verre sodo-calcique.

Du point de vue des performances, l'utilisation d'une couche inférieure dopée au sodium permet bien d'améliorer significativement les dispositifs. Ainsi, un gain de rendement de plus de 3% absolu a été obtenu entre la meilleure cellule sans Na et celle avec Na. Par ailleurs, en dépit d'une concentration inférieure en sodium, les performances des cellules sur Ti avec bicouches [Mo-B/Mo-N/Ti] sont très proches de celles des cellules sur verre sodo-calcique, voire supérieures pour les meilleurs dispositifs (voir figure 5.17). Nous avons aussi vu que l'effet de la pression de dépôt de la couche inférieure en Mo:Na sur les performances est moins important que dans le cas d'une couche inférieure sans sodium. Cependant, à  $P_N = 30$  mTorr la faible qualité de la couche de Mo:Na mène à une réduction des performances moyennes. Cela a aussi été observé sur les substrats en acier inoxydable. Dans ce dernier cas, l'intérêt d'utiliser des contacts arrières [Mo-B/Mo-N] a aussi été confirmé, avec des gains de rendement de plus de 3% absolus à basse pression. Néanmoins, les performances restent nettement inférieures à celles sur verre sodo-calcique, ce qui nécessite d'optimiser davantage les contacts arrières, notamment en jouant sur l'épaisseur des couches.

## Chapitre 6

# Conclusion

### 6.1 Travaux réalisés

L'objectif principal de ces travaux de thèse a consisté à réaliser des cellules CIGS sur substrats métalliques ayant des performances les plus proches possible des cellules sur substrats en verre sodo-calcique. Les différentes problématiques inhérentes à cet objectif concernent le blocage de la diffusion des impuretés (Fe) contenues dans les substrats métalliques, la réduction des contraintes résiduelles (permettant de garantir l'adhésion), ainsi que la nécessité d'apporter du sodium. L'approche de ces travaux a consisté à se baser sur des modifications du contact arrière en Mo déposé par pulvérisation cathodique pour résoudre ces différents problèmes. En effet, la fabrication de cellules CIGS sur substrats métalliques est souvent réalisée en ayant recours à l'ajout de couches remplissant les fonctions de barrière de diffusion d'impuretés ou de précurseur de sodium. Le but était donc de concentrer ces fonctions dans le contact arrière en molybdène. Pour ce faire, l'étude a été focalisée sur les propriétés de bicouches de molybdène [Mo-B/Mo-A] déposés par pulvérisation cathodique, qui permettent de combiner des propriétés différentes au sein d'un même contact arrière. La couche Mo-A, épaisse de 430 nm, a été déposée en utilisant une pression de travail variable  $P_A$ , qui est le paramètre clé des études réalisées. La couche Mo-B a été déposée en utilisant une pression constante  $P_B = 1$  mTorr, ce qui lui confère une haute densité adaptée à l'interface avec le CIGS. Les substrats utilisés pour ces études étaient principalement des plaques de Ti polies (5 cm x 5 cm, épaisseur 500  $\mu\text{m}$ , pureté 99.6%, rugosité RMS : 80 nm, Goodfellow). Dans un second temps, des substrats en acier inoxydable AISI430 (5 cm x 5 cm, épaisseur 150  $\mu\text{m}$ , rugosité RMS : 280 nm, Goodfellow) ont aussi été utilisés dans un but de comparaison et d'utilisation de substrats à coût réduit.

Dans un premier temps, les effets de la pression  $P_A$  sur les propriétés de la couche Mo-A ont été étudiées. Cela permet de qualifier le procédé de dépôt de base. Les résultats ont montré, en accord avec la littérature, qu'une pression de dépôt plus élevée réduit la densité, la taille de cristallite, les contraintes résiduelles, la conductivité électrique et la réflexion optique des couches de Mo déposées par pulvérisation cathodique. Ainsi, une couche exempte de contraintes résiduelles peut être obtenue en utilisant une pression

de dépôt de plus de 10 mTorr. De plus, d'importantes variations morphologiques ont été observées à plus haute pression, avec l'apparition d'une croissance dendritique et d'une surface spécifique plus élevée des colonnes de Mo.

En comparant les propriétés des bicouches [Mo-B/Mo-A] avec les monocouches [Mo-A], nous avons vu que l'ajout de la couche supérieure Mo-B à haute densité permet de contrôler les propriétés électriques et optiques du contact arrière indépendamment des conditions de dépôt de la couche Mo-A. Cela permet de justifier l'intérêt d'utiliser des contacts arrières en bicouches. De plus, nous avons démontré que la morphologie de la couche Mo-A influe sur la croissance de la couche Mo-B. Il en résulte que la pression de dépôt  $P_A$  de la couche inférieure influe indirectement sur la morphologie de surface du contact arrière. Cela impacte la croissance de la couche de CIGS déposée par co-évaporation en 3 étapes, notamment en termes d'orientation cristalline préférentielle. En effet, une variation de l'orientation (220/204) est observée en fonction de  $P_A$ , passant par un maximum pour les pressions comprises entre 10 mTorr et 20 mTorr.

Les effets de la pression de dépôt de la couche Mo-A sur le rôle de barrière aux impuretés (Ti et Fe) du contact arrière ont aussi été étudiées. Néanmoins, que ce soit dans le cas des substrats en Ti ou en acier, la modification de  $P_A$  ne permet pas d'améliorer cet aspect du contact arrière. Néanmoins, en comparant des couches de Mo de 100 nm d'épaisseur à des couches de Mo de 530 nm, l'impact critique de l'épaisseur du contact arrière sur la diffusion des impuretés a été révélée. Il est ainsi nécessaire d'augmenter l'épaisseur du contact arrière pour réduire la diffusion de ces impuretés.

Du point de vue des performances, une importante variation relative de toutes les caractéristiques photovoltaïques a été observée lorsque  $P_A$  varie. Les performances maximales, avec un rendement supérieur de plus de 2% absolus à un échantillon non-optimisé, ont été obtenues pour  $P_A \approx 20$  mTorr. Ces variations ont en partie été attribuées à la variation de l'orientation cristalline. De plus, une importante variation de la résistance en série a été observée, celle-ci étant corrélée au FF et au  $J_{sc}$ . Cependant, la cause de ces variations de  $R_s$  présente encore des zones d'ombres. Elle est en partie liée à l'orientation cristalline, mais les écarts de tendance montrent que ce n'est pas la seule explication. Ainsi, dans l'état actuel et en s'appuyant sur la littérature, la cause est supposée être liée à l'interface CIGS/Mo et aux variations de morphologie de surface de la couche Mo-B (voire à la formation de la couche de  $MoSe_2$ ). Enfin, l'influence importante de la pression de dépôt de la couche inférieure a aussi été montrée dans le cas de l'utilisation de substrats en acier inoxydable, avec un gain de rendement de plus de 3% absolus dans le cas d'un contact arrière optimisé.

L'incorporation de sodium en utilisant une couche inférieure de Mo contenant du Na (Mo:Na), rebaptisée Mo-N, a été étudiée. Le Mo:Na utilisé (Plansee SE) contient 5% massiques de sodium sous la forme  $Na_2MoO_4$ . Premièrement, les différences entre le Mo et le Mo:Na ont été analysées du point de vue du procédé de pulvérisation cathodique DC. Des différences de couple courant/tension ont ainsi été mises en évidence. De plus, les couches de Mo:Na diffèrent fortement des couches de Mo. Ces différences sont d'ordre morphologique (forme des grains et des colonnes de Mo), cristallographique (moins bonne qualité cristalline générale, plus petits cristallites et davantage de micro-déformations pour le Mo:Na) et macroscopique (résistance électrique beaucoup plus

élevée pour le Mo:Na). Nous avons aussi mis en évidence une plus forte sensibilité de la qualité des couches de Mo:Na à la pression de dépôt. En effet, à 30 mTorr, ces couches présentent des craquelures alors que les couches de Mo sans sodium restent uniformes.

La diffusion du sodium depuis les contacts arrières [Mo-B/Mo-N] a été mise en évidence par des mesures SIMS. Ses effets sur la morphologie (bimorphisme, diminution de la taille des grains), les propriétés cristallines (distribution des distances inter-planaires) ainsi que sur les gradients de concentration en Ga dans les couches de CIGS ont été démontrés et ils sont en accord avec la littérature. La pression  $P_N$  de dépôt de la couche de Mo:Na influe aussi sur la diffusion du sodium dans le CIGS. Ainsi, l'utilisation d'une basse pression de dépôt permet de doubler la concentration en sodium dans le CIGS. Néanmoins, les concentrations dans le CIGS déposé sur les bicouches [Mo-B/Mo-N] restent inférieures à celles mesurées dans le CIGS déposé sur verre sodo-calcique.

Le taux de dopage dans le CIGS mesuré sur les bicouches [Mo-B/Mo-N] ( $N > 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) sur substrats en Ti est supérieur de plus d'un ordre de grandeur à celui mesuré sur les bicouches [Mo-B/Mo-A] ( $N \approx 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ), ce qui est lié à la présence du sodium. Le taux de dopage sur verre sodo-calcique reste supérieur (tout comme la concentration en sodium), mais du même ordre de grandeur que l'échantillon sur Ti avec  $P_N = 3.4$  mTorr. Enfin, toutes les caractéristiques photovoltaïques sont améliorées, pour toutes les valeurs de pression, lorsqu'une couche de Mo:Na est utilisée comme couche inférieure du contact arrière. Sur certaines cellules et sur les substrats en Ti, des rendements équivalents ou supérieurs aux cellules fabriquées sur verre ont été obtenus ( $\eta \approx 13\%$ ), malgré une concentration en sodium moins élevée. En ce qui concerne l'effet de  $P_N$ , il reste limité du point de vue des performances. Ainsi, les variations de rendement avec la pression de dépôt de la couche inférieure sont beaucoup moins marquées lorsque l'on utilise des contacts arrières à base de Mo:Na, ce qui peut être lié aux effets passivants du sodium et à sa prédominance sur les autres facteurs de variation de performances. La seule variation notable concerne l'utilisation d'une haute valeur de  $P_N$  (environ 30 mTorr), qui mène à une réduction de la qualité des couches de Mo:Na. Sur les substrats en acier inoxydable, d'importantes hausses de performances photovoltaïques (notamment liées au  $V_{oc}$  et au FF) sont aussi observées avec l'apport de sodium. Cependant, contrairement aux substrats en Ti, les rendements maximums restent significativement inférieurs aux cellules fabriquées sur verre.

## 6.2 Perspectives

Dans le cas des substrats en Ti, les objectifs de ces travaux de thèse ont été atteints, avec des rendements comparables sur Ti et verre SLG dans le cas des meilleures cellules. Néanmoins, dans le cas sans sodium il persiste une zone d'ombre dans l'explication des variations de rendements en fonction de la pression de dépôt de la couche inférieure,  $P_A$ . Certaines caractérisations plus avancées (I(V) à différentes températures, sélénisation de contacts arrières déposés avec différentes valeurs de  $P_A$ , microscopie électronique en transmission) sont à envisager dans cette optique. En effet, la formation de la couche de  $\text{MoSe}_2$  à l'interface CIGS/Mo pourrait constituer un point clé dans la compréhension de

ce phénomène.

Des études complémentaires doivent être menées sur les effets de l'épaisseur des couches de Mo formant le contact arrière. En effet, une épaisseur plus élevée de la couche inférieure pourrait améliorer les propriétés barrières du contact arrière vis-à-vis des impuretés, ce qui est nécessaire dans le cas des substrats en acier inoxydable. D'autre part, dans le cas des bicouches avec sodium, l'augmentation de l'épaisseur de la couche Mo-N permet d'avoir une réserve de sodium plus conséquente et donc potentiellement d'augmenter sa diffusion vers le CIGS. Il peut aussi être judicieux d'étudier la diffusion du sodium de la couche Mo-N vers le substrat. En effet, dans le cas du verre sodo-calcique, c'est le substrat lui-même qui constitue la réserve de sodium (quasi illimitée du point de vue microscopique). Dans le cas des bicouches [Mo-B/Mo-N], c'est la couche de Mo:Na qui forme la réserve initiale de sodium. Il est donc fortement probable que le sodium diffuse de cette couche vers le substrat (gradient de concentration favorable) lorsque l'échantillon est thermalisé à 400°C au début du procédé de co-évaporation. Une étude utilisant une barrière de diffusion ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) du sodium à l'interface Mo:Na/substrat serait utile à la compréhension de la dynamique de diffusion du Na. Dans le but d'augmenter le taux de sodium dans le CIGS, l'utilisation de couches de Mo:Na plus concentrées en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  pourrait aussi être étudiée (par exemple avec 10% massiques). Il peut aussi être envisagé de réduire l'épaisseur de la couche Mo-B pour faciliter la diffusion du sodium provenant de la couche Mo-N. Ainsi, une étude des propriétés électriques et optiques du contact arrière et de la diffusion du Na dans le CIGS en fonction de l'épaisseur de la couche Mo-B pourrait mener à un compromis entre les bénéfices et les éventuels inconvénients de cette couche.

Enfin, dans le cas des substrats en acier, une couche de Ti située entre le substrat et le contact arrière a été nécessaire à l'obtention de cellules fonctionnelles, ce qui est en décalage avec l'approche initiale de ces travaux de thèse. Afin d'obtenir une bonne adhésion du contact arrière et du CIGS sans avoir recours à cette couche additionnelle, l'utilisation de substrats en acier polis ou l'ajout d'une couche de Mo optimisée pour l'adhésion en bas du contact arrière pourraient constituer des alternatives.

# Bibliographie

- [1] Jorge M. Huacuz, Jaime Agredano, and Lalith Gunaratne. Photovoltaics and Development. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd Edition*, pages 1078–1105. 2011.
- [2] Gaëtan Masson, Marie Latour, Manoël Rekingier, Ioannis-Thomas Theologitis, and Myrto Papoutsis. Global Market Outlook for photovoltaics. Technical report, EPIA, 2013.
- [3] Martin A Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 21(1) :1–11, January 2013.
- [4] William N. Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt. Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Solar Cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, page 546. 2011.
- [5] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Mener, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, and T. Törndahl. Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics : present status and current developments. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(6) :411–433, September 2010.
- [6] U. Rau, P. O. Grabitz, and J. H. Werner. Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells. *Applied Physics Letters*, 85(24) :6010, 2004.
- [7] J. S. Park, Z. Dong, Sungtae Kim, and J. H. Perepezko. CuInSe<sub>2</sub> phase formation during Cu<sub>2</sub>Se/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> interdiffusion reaction. *Journal of Applied Physics*, 87(8) :3683, 2000.
- [8] Klaus J. Bachmann, Hans Goslowsky, and Sebastian Fiechter. The phase relations in the system Cu,In,Se. *Journal of Crystal Growth*, 89(2-3) :160–164, June 1988.
- [9] Dominik Rudmann. *Effects of sodium on growth and properties of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films and solar cells, PhD Thesis*. 2004.
- [10] Tung-Po Hsieh, Chia-Chih Chuang, Chung-Shin Wu, Jen-Chuan Chang, Jhe-Wei Guo, and Wei-Chien Chen. Effects of residual copper selenide on CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells. *Solid-State Electronics*, 56(1) :175–178, February 2011.
- [11] U. C. Boehnke and G. Kühn. Phase relations in the ternary system Cu-In-Se. *Journal of Materials Science*, 22(5) :1635–1641, May 1987.

- [12] S. Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, and H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. *Physical Review B*, 57(16) :9642–9656, April 1998.
- [13] Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Paul Fons, and Shigeru Niki. Texture and morphology variations in (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films grown with various Se source conditions. *Library*, 2011.
- [14] Dong Hyeop Shin, Young Min Shin, Ji Hye Kim, Byung Tae Ahn, and Kyung Hoon Yoon. Control of the Preferred Orientation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film by the Surface Modification of Mo Film. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(1) :B1, 2012.
- [15] Sutichai Chaisitsak, Akira Yamada, and Makoto Konagai. Preferred Orientation Control of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> (x=0.28) Thin Films and Its Influence on Solar Cell Characteristics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(2A) :507–513, 2002.
- [16] Ju-heon Yoon, Won-mok Kim, Jong-keuk Park, Young-joon Baik, Tae-yeon Seong, and Jeung-hyun Jeong. Control of the preferred orientations of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, December 2012.
- [17] M A Contreras, K M Jones, L Gedvilas, and R Matson. Preferred Orientation in Polycrystalline Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> and Its Effect on Absorber Thin-Films and Devices. In *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Glasgow, Scotland, U.K.*, number May, 2000.
- [18] M. Turcu, I. M. Kotschau, and U. Rau. Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> alloy system. *Journal of Applied Physics*, 91(3) :1391, 2002.
- [19] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. Optical characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> alloy thin films by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 94(2) :879, 2003.
- [20] Sunghun Jung, SeJin Ahn, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, Donghwan Kim, and Kyunghoon Yoon. Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. *Current Applied Physics*, 10(4) :990–996, July 2010.
- [21] S. Seyrling, A. Chirila, D. Güttler, P. Blösch, F. Pianezzi, R. Verma, S. Bücheler, S. Nishiwaki, Y.E. Romanyuk, and P. Rossbach. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> growth process modifications : Influences on microstructure, Na distribution, and device properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 :1477–1481, February 2011.
- [22] Marianna Kemell, Mikko Ritala, and Markku Leskelä. Thin Film Deposition Methods for CuInSe<sub>2</sub> Solar Cells. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30(1) :1–31, 2005.
- [23] Tokio Nakada. Invited Paper : CIGS-based thin film solar cells and modules : Unique material properties. *Electronic Materials Letters*, 8(2) :179–185, April 2012.

- [24] Adrian Chirila, Stephan Buecheler, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Christina Gretenner, Alexander R Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Julian Perrenoud, Sieghard Seyrling, Rajneesh Verma, Shiro Nishiwaki, Yaroslav E Romanyuk, Gerhard Bilger, and Ayodhya N Tiwari. Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films. *Nature materials*, 10(11) :857–61, November 2011.
- [25] U. Rau and H.W. Schock. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(2) :131–147, August 1999.
- [26] Pyuck-Pa Choi, Oana Cojocaru-Miredin, Roland Wuerz, and Dierk Raabe. Comparative atom probe study of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells deposited on soda-lime glass and mild steel substrates. *Journal of Applied Physics*, 110(12) :124513, 2011.
- [27] Clas Persson and Alex Zunger. Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> : The Existence of a Hole Barrier. *Physical Review Letters*, 91(26) :266401, December 2003.
- [28] Markus Gloeckler, James R. Sites, and Wyatt K. Metzger. Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Journal of Applied Physics*, 98(11) :113704, 2005.
- [29] Philip Jackson, Roland Würz, Uwe Rau, Julian Mattheis, Matthias Kurth, Thomas Schlötzer, Gerhard Bilger, and Jürgen H. Werner. High quality baseline for high efficiency, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15(6) :507–519, September 2007.
- [30] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, and Alex Zunger. Effects of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic, structural, and defect properties. *Applied Physics Letters*, 72(24) :3199, 1998.
- [31] Jeffery L. Gray. The Physics of the Solar Cell. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, pages 82–129. 2011.
- [32] Ingrid L Repins, Wyatt K Metzger, Craig L Perkins, Jian V Li, and Miguel A Contreras. Correlation Between Measured Minority-Carrier Lifetime and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Device Performance. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(11) :2957–2963, November 2010.
- [33] Wyatt K. Metzger, Ingrid L. Repins, and Miguel A. Contreras. Long lifetimes in high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Applied Physics Letters*, 93(2) :022110, 2008.
- [34] U Rau, A Jasenek, H.W Schock, F Engelhardt, and T Meyer. Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362(1-2) :298–302, February 2000.
- [35] M Ruckh, D Schmid, M Kaiser, R Schaffler, T Walter, and H Schock. Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-42 :335–343, June 1996.
- [36] Ju-heon Yoon, Tae-yeon Seong, and Jeung-hyun Jeong. Effect of a Mo back contact on Na diffusion in CIGS thin film solar cells. *Library*, 2012.

- [37] O Cojocaru-Mirédin, P Choi, R Wuerz, and D Raabe. Atomic-scale distribution of impurities in CuInSe<sub>2</sub>-based thin-film solar cells. *Ultramicroscopy*, January 2011.
- [38] David W. Niles, Mowafak Al-Jassim, and Kannan Ramanathan. Direct observation of Na and O impurities at grain surfaces of CuInSe<sub>2</sub> thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(1) :291, 1999.
- [39] E. Cadel, N. Barreau, J. Kessler, and P. Pareige. Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film. *Acta Materialia*, 58(7) :2634–2637, April 2010.
- [40] Karin Granath, Marika Bodega, and Lars Stolt. The effect of NaF on Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. *Solar Energy Materials*, 60 :279–293, 2000.
- [41] Shenglin Ye, Xiaohui Tan, Minlin Jiang, Bin Fan, Ken Tang, and Songlin Zhuang. Impact of different Na-incorporating methods on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with a low-Na substrate. *Applied optics*, 49(9) :1662–5, March 2010.
- [42] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, S. Paetel, S. Efimenko, and C. Schlegel. CIGS thin-film solar cells and modules on enamelled steel substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pages 1–6, January 2012.
- [43] D Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.-J. Haug, H. Zogg, and A.N. Tiwari. Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 431-432 :37–40, May 2003.
- [44] B.J. Stanbery, S. Kincal, S. Kim, T.J. Anderson, O.D. Crisalle, S.P. Ahrenkiel, and G. Lippold. Role of sodium in the control of defect structures in CIS solar cells. In *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, pages 440–445. IEEE, 2000.
- [45] Patrick Blösch, Shiro Nishiwaki, Adrian Chirilă, Lukas Kranz, Carolin Fella, Fabian Pianezzi, Christoph Adelhelm, Enrico Franzke, Stephan Buecheler, and Ayodhya Nath Tiwari. Sodium-doped molybdenum back contacts for flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Thin Solid Films*, pages 6–11, October 2012.
- [46] Leeor Kronik, David Cahen, and Hans Werner Schock. Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Its Solar Cell Performance. *Advanced Materials*, 10(1) :31–36, January 1998.
- [47] M.a. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, and R. Noufi. On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers. *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997, (September)* :359–362, 1997.
- [48] A Rockett. The Electronic effects of point defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 361-362 :330–337, February 2000.
- [49] David W. Niles. Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films : Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(6) :3044, November 1997.

- [50] F Kessler. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy*, 77(6) :685–695, December 2004.
- [51] Takao Hanabusa, Kazuya Kusaka, and Osami Sakata. Residual stress and thermal stress observation in thin copper films. *Thin Solid Films*, 459(1-2) :245–248, July 2004.
- [52] David Julien Louis Brémaud. *Investigation and Development of CIGS Solar Cells on Flexible Substrates and with Alternative Electrical Back Contacts*. PhD thesis, ETH Zurich, 2009.
- [53] Patrick Blösch, Adrian Chirila, Fabian Pianezzi, Sieghard Seyrling, Peggy Rossbach, Stephan Buecheler, Shiro Nishiwaki, and Ayodhya N Tiwari. Comparative Study of Different Back-Contact Designs for High-Efficiency CIGS Solar Cells on Stainless Steel Foils. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 1(2) :194–199, October 2011.
- [54] J Scofield. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 260(1) :26–31, May 1995.
- [55] W Batchelor. Impact of substrate roughness on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> device properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(1) :67–80, June 2004.
- [56] F Pianezzi, A Chirila, P Blösch, S Seyrling, S Buecheler, L Kranz, C Fella, and A N Tiwari. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(3) :253–259, May 2012.
- [57] Samira Khelifi, Abderrahmane Belghachi, Johan Lauwaert, Koen Decock, Jeannette Wienke, Raquel Caballero, Christian.A Kaufmann, and Marc Burgelman. Characterization of flexible thin film CIGSe solar cells grown on different metallic foil substrates. *Energy Procedia*, 2(1) :109–117, August 2010.
- [58] Tobias Eisenbarth, Raquel Caballero, Christian A Kaufmann, Axel Eicke, and Thomas Unold. Influence of iron on defect concentrations and device performance for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel substrates. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(5) :568–574, August 2012.
- [59] Philip Jackson, P. O. Grabitz, A. Strohm, G. Bilger, and Hans-Werner Schock. Contamination of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> by Metallic Substrates. In *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Paris, 2004.
- [60] K Herz. Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates. *Thin Solid Films*, 431-432 :392–397, May 2003.
- [61] M Hartmann, M Schmidt, A Jasenek, H.W. Schock, F. Kessler, K. Herz, and M. Powalla. Flexible and light weight substrates for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules. In *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, pages 638–641. IEEE, 2000.
- [62] R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P Rogin, and O. Yazdani-Assl. CIGS thin-film solar cells on steel substrates. *Thin Solid Films*, 517(7) :2415–2418, February 2009.

- [63] P Blosch, F Pianezzi, A. Chirilă†, P Rossbach, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and a. N. Tiwari. Diffusion barrier properties of molybdenum back contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel foils. *Journal of Applied Physics*, 113(5) :054506, 2013.
- [64] Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Koji Matsubara, Paul Fons, Keiichiro Sakurai, and Shigeru Niki. Alkali incorporation control in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films using silicate thin layers and applications in enhancing flexible solar cell efficiency. *Applied Physics Letters*, 93(12) :124105, 2008.
- [65] E. Gautron, M. Tomassini, L. Arzel, and N. Barreau. Investigation of intergrain compounds in sputtered Mo films applied in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cell. *Surface and Coatings Technology*, pages 8–11, September 2011.
- [66] P Bommersbach, L Arzel, M Tomassini, E Gautron, C Leyder, M Urien, D Dupuy, and N. Barreau. Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film properties and related solar cell. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, pages n/a–n/a, October 2011.
- [67] Lorelle M Mansfield, Ingrid L Repins, Joel W Pankow, Matthew R Young, Clay Dehart, Rajalakshmi Sundaramoorthy, Carolyn L Beall, Bobby To, Michael D Carducci, and David M Honecker. Sodium-Doped Molybdenum Targets for Controllable Sodium Incorporation in CIGS Solar Cells. In *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 37) Seattle, Washington*, number July, 2011.
- [68] D. Rudmann, D. Bremaud, H. Zogg, and a. N. Tiwari. Na incorporation into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils. *Journal of Applied Physics*, 97(8) :084903, 2005.
- [69] N Kohara. Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ MoSe<sub>2</sub>/Mo structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1-4) :209–215, March 2001.
- [70] K.S. Sree Harsha. *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier Science, 2006.
- [71] Karl-Heinz Muller. Stress and microstructure of sputter-deposited thin films : Molecular dynamics investigations. *Journal of Applied Physics*, 62(5) :1796, 1987.
- [72] W.E. Devaney, W.S. Chen, J.M. Stewart, and R.A. Mickelsen. Structure and properties of high efficiency ZnO/CdZnS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 37(2) :428–433, 1990.
- [73] Miguel A Contreras, John Tuttle, Andrew Gabor, Andrew Tennant, Kannan Ramathan, Sally Asher, Amy Franz, James Keane, L Wang, John Scofield, and Rommel Noufi. High Efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Based Solar Cells : Processing of Novel Absorber Structures. In *Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 68–75, 1994.
- [74] Ralf Hunger, Keiichiro Sakurai, Akimasa Yamada, Paul Fons, Kakuya Iwata, Koji Matsubara, and Shigeru Niki. In situ deposition rate monitoring during the three-stage-growth process of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber films. *Thin Solid Films*, 431-432 :16–21, May 2003.

- [75] H Khatri and S Marsillac. The effect of deposition parameters on radiofrequency sputtered molybdenum thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(5) :055206, February 2008.
- [76] Ju-Heon Yoon, Sunghun Cho, Won Mok Kim, Jong-Keuk Park, Young-Joon Baik, Taek Sung Lee, Tae-Yeon Seong, and Jeung-hyun Jeong. Optical analysis of the microstructure of a Mo back contact for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and its effects on Mo film properties and Na diffusivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(11) :2959–2964, July 2011.
- [77] P M P Salomé, J Malaquias, P a Fernandes, and a F Da Cunha. Mo bilayer for thin film photovoltaics revisited. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(34) :345501, September 2010.
- [78] Mark Keefer, Rebecca Pinto, Cheri Dennison, and James Turlo. The Role Of Metrology And Inspection In Semiconductor Processing. In *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (2)*.
- [79] Steven S. Hegedus and William N. Shafarman. Thin-film solar cells : device measurements and analysis. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 12(23) :155–176, March 2004.
- [80] F. Klabunde, M. Lohmann, J. Blasing, and T. Drusedau. The influence of argon pressure on the structure of sputtered molybdenum : From porous amorphous to a new type of highly textured film. *Journal of Applied Physics*, 80(11) :6266, 1996.
- [81] Jennifer L.M. Rupp, Anna Infortuna, and Ludwig J. Gauckler. Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics. *Acta Materialia*, 54(7) :1721–1730, April 2006.
- [82] Shirish A. Pethe, Eigo Takahashi, Ashwani Kaul, and Neelkanth G. Dhere. Effect of sputtering process parameters on film properties of molybdenum back contact. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pages 1–5, January 2012.
- [83] T. J. Vink, M. a. J. Somers, J. L. C. Daams, and a. G. Dirks. Stress, strain, and microstructure of sputter-deposited Mo thin films. *Journal of Applied Physics*, 70(8) :4301, 1991.
- [84] M. Jubault, L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Renou, D. Lincot, and F. Donsanti. Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pages 1–6, December 2010.
- [85] Masamitsu Itoh. The origin of stress in sputter-deposited tungsten films for x-ray masks. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 9(1) :149, January 1991.
- [86] Ju-Heon Yoon, Kwan-Hee Yoon, Jong-Keun Kim, Won-mok Kim, Jong-keuk Park, Taek Sung Lee, Young-Joon Baik, Tae-Yeon Seong, and Jeung-hyun Jeong. Effect of the Mo back contact microstructure on the preferred orientation of CIGS thin films. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 002443–002447. IEEE, June 2010.

- [87] T Schlenker, V Laptev, H.W. Schock, and J.H. Werner. Substrate influence on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film texture. *Thin Solid Films*, 480-481 :29–32, June 2005.
- [88] M Contreras. Texture manipulation of CuInSe<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 361-362(1-2) :167–171, February 2000.
- [89] Ingrid Repins, Miguel A Contreras, Brian Egaas, Clay DeHart, John Scharf, Craig L Perkins, Bobby To, and Rommel Noufi. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 16(3) :235–239, May 2008.
- [90] Xiaolong Zhu, Zhen Zhou, Yaoming Wang, Lei Zhang, Aimin Li, and Fuqiang Huang. Determining factor of MoSe<sub>2</sub> formation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101 :57–61, June 2012.
- [91] R. Wuerz, a. Eicke, F. Kessler, P. Rogin, and O. Yazdani-Assl. Alternative sodium sources for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells on flexible substrates. *Thin Solid Films*, 519(21) :7268–7271, February 2011.
- [92] Pedro Salomé, Viktor Fjällström, Adam Hultqvist, and Marika Edoff. Na Doping of CIGS Solar Cells Using Low Sodium-Doped Mo Layer. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(1) :509–513, January 2013.
- [93] D Braunger. Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 361-362(1-2) :161–166, February 2000.
- [94] B.M. Keyes, F. Hasoon, P. Diplo, A. Balcioglu, and F. Abulfotuh. Influence of Na on the electro-optical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*, pages 479–482, 1997.
- [95] R. Caballero, C.a. Kaufmann, T. Eisenbarth, M. Cancela, R. Hesse, T. Unold, a. Eicke, R. Klenk, and H.W. Schock. The influence of Na on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates. *Thin Solid Films*, 517(7) :2187–2190, February 2009.

## Résumé

Ces travaux de thèse ont pour but de développer des cellules photovoltaïques à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) sur des substrats métalliques. L'objectif principal consiste à résoudre les différentes problématiques liées à l'utilisation de ces substrats (Ti et acier inoxydable) en s'appuyant sur une adaptation de l'électrode arrière. L'étude est focalisée sur l'élaboration de contacts arrière en Mo par pulvérisation cathodique. Dans un premier temps, des contacts arrières en monocouches et en bicouches sont comparés, démontrant les intérêts des structures en bicouches. Ces dernières sont obtenues en utilisant successivement deux pressions différentes pendant le dépôt du contact arrière. Nous montrons que la pression utilisée pendant le dépôt de la couche inférieure influe sur la morphologie de la couche supérieure. Il en résulte des modifications de l'orientation cristalline du CIGS et des performances photovoltaïques. Dans une seconde étude, la couche inférieure est déposée à partir d'une cible de molybdène contenant du sodium (Mo:Na) afin d'apporter du Na dans le CIGS. Les différences entre le Mo et le Mo:Na sont d'abord étudiées. Nous montrons ensuite que la diffusion du sodium vers le CIGS dépend de la pression de dépôt de la couche de Mo:Na. Dans le cas de substrats en Ti, des rendements équivalents aux substrats en verre sodo-calcique sont obtenus en utilisant le molybdène dopé au sodium. Nous montrons aussi qu'en présence de sodium, l'effet de la pression de dépôt de la couche inférieure sur les performances est minimisé.

Mots-clés : photovoltaïque, couches minces, CIGS, Mo, pulvérisation cathodique, co-évaporation, Na, substrats métalliques, contact arrière

## Abstract

This PhD work is focused on the development of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) solar cells on metallic substrates. The main goal is to fix various issues related to the replacement of the standard soda-lime glass substrates by metallic substrates (Ti and stainless steel foils), through optimizing and functionalizing of the back contact. Thus, the study is focused on the development of DC-sputtered Mo back contacts. First, monolayer-based and bilayer-based back contacts are compared, demonstrating the interests of the bilayers. The latter are obtained by successively using two different deposition pressures during the DC-sputtering of the back contact. We show that the deposition pressure of the bottom layer of the back contact influences the morphology of the top layer. This leads to changes in the crystallographic properties of the CIGS and in the global device performance. In a second study, the bottom layer is deposited using a Na-doped Mo sputtering target (Mo:Na), in order to use the back contact as a sodium precursor for the CIGS. The differences between the sputtered Mo and Mo:Na layers are first studied. Then, we show that sodium diffusion depends on the deposition pressure of the Mo:Na layer. On Ti substrates, conversion efficiencies as high as on the glass substrates were reached using the Mo:Na layers. It is also shown that when sodium is present, the effect of the deposition pressure of the bottom layer on the device performance is reduced.

Keywords : photovoltaics, thin films, CIGS, Mo, sputtering, co-evaporation, Na, metallic substrates, back contact