



Propriétés mécaniques des cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats en verre ultra-fin

Arnaud Gerthoffer

► To cite this version:

Arnaud Gerthoffer. Propriétés mécaniques des cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats en verre ultra-fin. Physique [physics]. Communauté Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT: . tel-01466987v1

HAL Id: tel-01466987

<https://theses.hal.science/tel-01466987v1>

Submitted on 13 Feb 2017 (v1), last revised 12 Jan 2018 (v2)

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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Mécanique des fluides, Procédés, Energétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Arnaud GERTHOFFER

Thèse dirigée par **Simon PERRAUD** et
co-encadrée par **Frédéric ROUX**

préparée au sein du **Laboratoire de Récupération des Micro-
Energies (CEA, LITEN)**
dans l'**Ecole Doctorale d'Ingénierie – Matériaux, Mécanique,
Energétique, Environnement, Procédés, Production (I-MEP²)**

Propriétés mécaniques des cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats en verre ultra-fin

Thèse soutenue publiquement le **11 octobre 2016**,
devant le jury composé de :

Mme Anne KAMINSKI-CACHOPO

Professeur des Universités, Grenoble-INP, Phelma. Présidente du jury.

M. Nicolas BARREAU

Maître de conférences, IMN, Université de Nantes. Rapporteur.

M. Jean-Luc LOUBET

Directeur de recherche CNRS, LTDS, Ecole Centrale de Lyon. Rapporteur.

M. Simon PERRAUD

Ingénieur de recherche, CEA, LITEN. Directeur de thèse.

M. Christian KAUFMANN

Principal scientist, PVcomB, HZB. Invité.

M. Frédéric ROUX

Ingénieur de recherche, CEA, LITEN. Invité.



Remerciements

Les travaux suivants ont été effectués au CEA-LITEN, au sein du Laboratoire de Récupération des Micro-Energies (LRME). A ce titre je tiens à remercier Emmanuelle Rouvière et Emmanuel Ollier, qui se sont succédés à la tête du laboratoire, pour m'avoir accueilli pendant ces trois années.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à mes travaux. Je remercie en particulier mon directeur de thèse, Simon Perraud, et mon encadrant, Frédéric Roux, pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir patiemment aidé et conseillé tout au long de ma thèse. Je les remercie pour leur disponibilité, leur soutien et pour tout ce qu'il m'ont appris, au-delà des connaissances scientifiques.

Un grand merci à toute l'équipe du LRME pour m'avoir chaleureusement accueilli et soutenu. Merci en particulier à Louis Grenet, Fabrice Emieux, Sébastien Quenard, Pascal Faucherand et Hélène Fournier pour nos discussions, leurs conseils, le temps passé sur les équipements parfois capricieux et pour les dépôts de CdS ! Merci beaucoup à Philippe Coronel pour son soutien dans les moments les plus obscurs et pour son aide précieuse lors de mon insertion professionnelle ! Merci également aux thésards et stagiaires qui se sont succédés au laboratoire. Merci en particulier à Raphaël Fillon, Cécile Le Coadou, Giovanni Altamura et Md Abdul Aziz Suzon. Cela a été un plaisir de partager l'open space, les joies et les galères avec eux. Merci à toute l'équipe pour les bons moments passés ensemble, au boulot mais aussi en montagne !

Un grand merci également à Christophe Poulain pour m'avoir permis d'accéder à l'instrument de nanoindentation, pour le temps qu'il a consacré à mes travaux et pour ses précieux conseils. Sa contribution a apporté une grande part de l'originalité de ces travaux.

Je tiens à remercier Patrick Chapon et Célia Olivero pour m'avoir permis d'accéder à l'instrument de GDO-ES, sur le site HORIBA de Longjumeau.

Merci à Paul Messaoudi pour m'avoir accueilli à l'INES et pour m'avoir permis de

faire des essais de laminage avec des verres ultra-fins.

Merci à Silvain Nizou pour les échanges que nous avons eus sur le sujet délicat du clamping électrostatique du verre ultra-fin et pour m’avoir accueilli sur le site de STMicroelectronics de Tours.

Enfin, un grand merci à ma famille pour son soutien tout au long de mon parcours. Merci en particulier à mes parents, Christine et Yves, à mon frère et sa femme, Thibaud et Caroline, et à ma femme, Camille, qui fait mon bonheur depuis déjà tant d’années.

Production scientifique

Articles

- Arnaud GERTHOFFER, Frédéric ROUX, Fabrice EMIEUX, Pascal FAUCHERAND, Hélène FOURNIER, Louis GRENET, Simon PERRAUD. CIGS solar cells on flexible ultra-thin glass substrates: Characterization and bending test. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 592, p. 99-104.
- Arnaud GERTHOFFER, Christophe POULAIN, Frédéric ROUX, Fabrice EMIEUX, Louis GRENET, Simon PERRAUD. CIGS solar cells on ultra-thin glass substrates: determination of mechanical properties by nanoindentation and application to bending-induced strain calculation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. En cours de relecture.
- Arnaud GERTHOFFER, Christophe POULAIN, Frédéric ROUX, Fabrice EMIEUX, Louis GRENET, Simon PERRAUD. Fracture toughness and residual stress of CIGS thin films measured by nanoindentation. En cours de rédaction (titre provisoire).
- Louis GRENET, Fabrice EMIEUX, Olivier DELLEA, Arnaud GERTHOFFER, Frédéric ROUX, Simon PERRAUD. Influence of coevaporation process for ultrathin CIGS solar cells and current enhancement with periodically textured glass substrates. *Thin Solid Films*. En cours de relecture.
- Carine GREMION, Christian SEASSAL, Emmanuel DROUARD, Arnaud GERTHOFFER, Nathalie PELISSIER, Cedric DUCROS. Design, properties and degradation mechanisms of Pt-Al₂O₃ multilayer coating for high temperature solar thermal applications. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 284, p. 31-37.

Conférences et séminaires

- Arnaud GERTHOFFER, Frédéric ROUX, Fabrice EMIEUX, Pascal FAUCHERAND, Hélène FOURNIER, Louis GRENET, Simon PERRAUD. *Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on flexible ultra-thin glass substrates*. French American Doctoral Exchange Seminar (FADEx), Le Bourget-du-Lac (France), 2015. Poster.

-
- Arnaud GERTHOFFER, Frédéric ROUX, Fabrice EMIEUX, Pascal FAUCHERAND, Hélène FOURNIER, Louis GRENET, Simon PERRAUD. *Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on flexible ultra-thin glass substrates*. European Materials Research Society (E-MRS), Lille (France), 2015. Présentation orale.
 - Arnaud GERTHOFFER, Frédéric ROUX, Fabrice EMIEUX, Pascal FAUCHERAND, Hélène FOURNIER, Louis GRENET, Simon PERRAUD. *Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells on Flexible Ultra-Thin Glass Substrates*. European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU-PVSEC), Hambourg (Allemagne), 2015. Présentation orale.
 - Arnaud GERTHOFFER, Frédéric ROUX, Christophe POULAIN, Fabrice EMIEUX, Pascal FAUCHERAND, Hélène FOURNIER, Louis GRENET, Simon PERRAUD. *Bending test and mechanical study on CIGS solar cells fabricated on ultra-thin glass substrates*. Photovoltaic Technical Conference (PVTC), Marseille (France), 2016. Poster et flash talk.

Table des matières

Remerciements	i
Production scientifique	iii
Table des matières	v
1 Introduction	1
1.1 Contexte	1
1.1.1 Le photovoltaïque dans le mix énergétique	1
1.1.2 Energie solaire disponible	3
1.1.3 Les applications	3
1.2 Le photovoltaïque en couches minces	4
1.2.1 Principe de fonctionnement	4
1.2.2 Du silicium cristallin aux couches minces	7
1.2.3 Le choix du substrat	9
1.3 Positionnement de la thèse	10
2 Technologie CIGS sur substrats flexibles	13
2.1 La technologie CIGS	14
2.1.1 Structure des cellules CIGS	14
2.1.2 Physique des cellules CIGS	19
2.1.3 Composition de l'absorbeur	26
2.2 Cellules CIGS sur substrats flexibles	31
2.2.1 Substrats flexibles et limites d'utilisation	32
2.2.2 Incorporation de sodium	35
2.2.3 Comportement des cellules en flexion	36
2.2.4 Encapsulation	38
2.3 Le verre ultra-fin : un substrat alternatif	39
2.4 Conclusion et objectifs de la thèse	42

3	Matériels et méthodes	45
3.1	Elaboration des cellules	45
3.1.1	Substrats utilisés	45
3.1.2	Couche barrière en SiN_x	47
3.1.3	Le contact arrière	47
3.1.4	L'absorbeur	49
3.1.5	La couche tampon	55
3.1.6	Couches fenêtres, grilles et délimitation des cellules	56
3.2	Techniques de caractérisation	57
3.2.1	Microstructure, composition et résistance de couche	57
3.2.2	Propriétés photovoltaïques	63
3.2.3	Flexion mécanique des cellules	66
3.2.4	Propriétés mécaniques par nanoindentation	68
3.2.5	Contraintes résiduelles par profilométrie	82
4	Cellules CIGS sur verre ultra-fin	85
4.1	Influence du substrat sur les propriétés des cellules	86
4.1.1	Propriétés photovoltaïques	86
4.1.2	Caractérisation de l'absorbeur	89
4.2	Apport de Na depuis le contact arrière	94
4.2.1	Couche barrière en SiN_x	94
4.2.2	Contact arrière en bicouche	96
4.2.3	Caractérisation des cellules	98
4.3	Tests de flexion	101
4.3.1	Premiers tests	102
4.3.2	Comportement asymptotique	109
4.3.3	CIGS déposé par coévaporation en 1 étape	111
4.4	Conclusion du chapitre	114
5	Propriétés mécaniques intrinsèques du Mo et du CIGS	117
5.1	Module de Young et dureté	118
5.1.1	Module de Young et dureté du Mo	118
5.1.2	Module de Young et dureté du CIGS	122
5.2	Ténacité et contraintes résiduelles du CIGS	128
5.2.1	Mesure des empreintes et des fissures	128
5.2.2	Détermination de la ténacité et des contraintes résiduelles	130
5.3	Conclusion du chapitre	133

6	Contraintes internes du CIGS en flexion et flexibilité des cellules	135
6.1	Contraintes résiduelles par profilométrie	136
6.1.1	Préparation des échantillons	136
6.1.2	Détermination des contraintes résiduelles	137
6.2	Contraintes internes du CIGS en flexion	142
6.2.1	Flexion d'une structure multicouche	142
6.2.2	Cas des cellules non encapsulées	143
6.2.3	Prise en compte de l'encapsulation	148
6.3	Conclusion du chapitre	153
7	Conclusion générale et perspectives	155
7.1	Travaux effectués	155
7.2	Perspectives	158
	Bibliographie	161
	ANNEXES	I
	A. Tests de flexion pour différentes épaisseurs de CIGS	III
	B. Support rigide pour la manipulation du verre ultra-fin	V

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1	Contexte	1
1.1.1	Le photovoltaïque dans le mix énergétique	1
1.1.2	Energie solaire disponible	3
1.1.3	Les applications	3
1.2	Le photovoltaïque en couches minces	4
1.2.1	Principe de fonctionnement	4
1.2.2	Du silicium cristallin aux couches minces	7
1.2.3	Le choix du substrat	9
1.3	Positionnement de la thèse	10

1.1 Contexte

1.1.1 Le photovoltaïque dans le mix énergétique

La demande mondiale en énergie connaît une croissance rapide, marquée par une forte augmentation du besoin en électricité. D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la consommation mondiale d'énergie sous toutes ses formes a doublé entre 1973 et 2012 tandis que la consommation d'électricité a été multipliée par quatre (figure 1.1). En parallèle, en réponse au réchauffement climatique, à la pollution et à l'épuisement annoncé des ressources fossiles, une volonté générale d'assainir et de rendre durable la production d'énergie a vu le jour. Dans ce contexte, le déploiement des énergies issues de sources renouvelables apparaît comme une nécessité. Parmi elles, le rayonnement solaire est une ressource abondante qui pourrait permettre de couvrir une part significative de

nos besoins énergétiques. Pour s'en convaincre, l'irradiation solaire globale annuelle à la surface de la Terre représente 885 millions de TWh, soit plus de huit milles fois l'énergie consommée dans le monde en 2012 [1]. La récupération directe de l'énergie solaire peut se faire en la convertissant soit en chaleur (solaire thermique), soit en énergie électrique, en exploitant l'effet photovoltaïque (PV). C'est cette seconde voie qui est abordée ici.

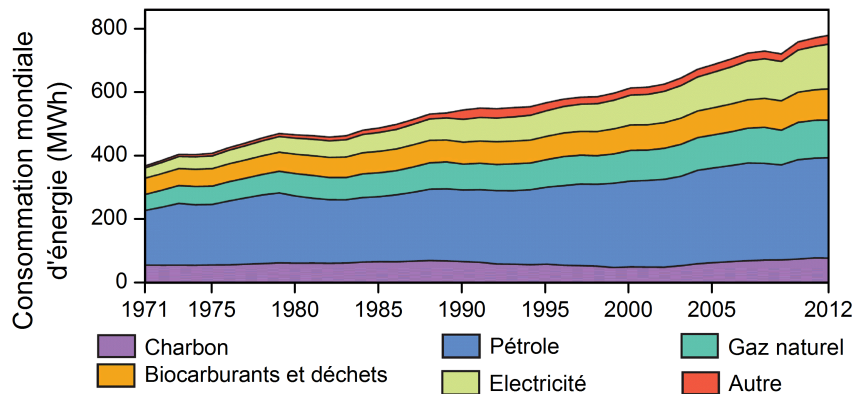


Figure 1.1 – Evolution de la consommation mondiale annuelle d'énergie et répartition par source d'énergie secondaires (adapté de [1]).

Le développement de la filière PV a débuté pour les applications spatiales dans les années 1950, plus d'un siècle après la découverte de l'effet photovoltaïque par le français Alexandre Edmond Becquerel, en 1839. Les premières cellules, développées par les laboratoires Bell, étaient alors composées de silicium. Depuis, les applications se sont diversifiées (centrales solaires, alimentation de sites isolés, intégration au bâtiment, applications nomades) et de nouvelles technologies ont vu le jour.

A partir de 2004, la capacité cumulée des dispositifs PV installés dans le monde a gagné deux ordres de grandeur en dix ans, permettant au PV de couvrir un peu plus de 1 % de la demande d'électricité mondiale en 2014 (figure 1.2). Cette forte croissance a permis à la filière PV de prendre une place non négligeable aux côtés des autres sources d'énergie renouvelables, derrière l'hydraulique et l'éolien [2]. Compte tenu de l'immense potentiel solaire, la contribution du PV dans le mix énergétique peut encore progresser : d'après un scénario envisagé par l'AIE, le PV pourrait couvrir 16 % de la production d'électricité dans le monde en 2050 [3]. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de rendre le PV plus compétitif en diminuant le coût de l'électricité produite par les installations ainsi qu'en diversifiant les possibilités d'utilisation et d'intégration.

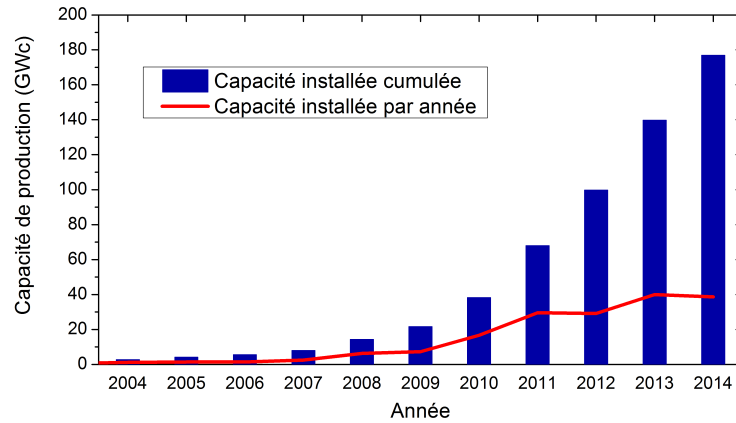


Figure 1.2 – Evolution de la capacité de production mondiale des installations PV (d'après l'AIE [2]).

1.1.2 Energie solaire disponible

L'irradiance solaire moyenne au niveau de la Terre et à l'extérieur de l'atmosphère est de 1366 W/m^2 . En traversant l'atmosphère, une partie du spectre solaire est absorbée, conduisant à une diminution de l'irradiance. L'énergie solaire disponible à la surface de la Terre est donc répartie en fonction de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement (appelée masse d'air et notée AM), qui dépend de l'angle θ entre le rayonnement incident et la direction normale à la surface de la Terre :

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

Afin de standardiser la mesure des performances des dispositifs PV, le spectre AM1.5G, correspondant à une masse d'air de 1,5 (ou $\theta = 48,2^\circ$), est utilisé comme référence internationale. La lettre G signifie *Global* et indique que les rayonnements direct et diffus sont pris en compte. L'irradiance spectrale du spectre AM1.5G est représentée en figure 1.3 et est comparée à celle du spectre AM0, correspondant au spectre incident en dehors de l'atmosphère. L'irradiance réelle du spectre AM1.5G est de 970 W/m^2 mais par commodité le spectre standard est normalisé à 1000 W/m^2 .

1.1.3 Les applications

L'une des forces du PV réside dans sa flexibilité d'utilisation. Il peut être exploité partout où l'irradiation solaire est suffisante, c'est-à-dire sur une grande partie du globe et dans l'espace. De plus, les installations peuvent être dimensionnées en fonction des applications de façon à délivrer des puissances électriques allant de quelques milliwatts à plusieurs mégawatts, pour alimenter des systèmes raccordés au réseau ou non. Les

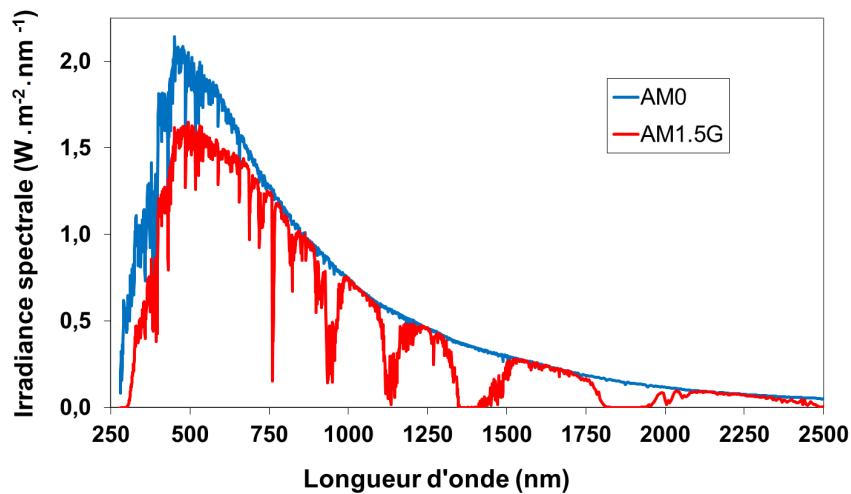


Figure 1.3 – Comparaison de l’irradiance spectrale solaire à la surface de l’atmosphère (spectre AM0) et à la surface de la Terre (spectre de référence AM1.5G). (Données du NREL.)

installations non raccordées alimentent par exemple des sites isolés (habitations, engins spatiaux...), des systèmes requérant de faibles puissances (système d’éclairage, bornes d’appel, portails électriques...) ou encore des systèmes portables (calculatrices, montres, chargeurs portables...). Des systèmes de stockage de l’énergie sont alors généralement nécessaires pour assurer une alimentation sans intermittence. Les installations raccordées au réseau regroupent les centrales solaires et la plupart des installations résidentielles. Dans ce cas, le développement de réseaux intelligents (ou *smart grid*) permettant de synchroniser la puissance délivrée par ces sources dispersées est nécessaire.

1.2 Le photovoltaïque en couches minces

1.2.1 Principe de fonctionnement

Les cellules

Les cellules photovoltaïques, dont la structure de base est représentée en figure 1.4, permettent de convertir l’énergie lumineuse en énergie électrique à partir de deux mécanismes successifs : la formation de paires électron-trou par absorption des photons incidents, puis la séparation des charges électriques afin de générer un courant.

Les paires électron-trou sont générées par absorption des photons dans un matériau semi-conducteur (le matériau absorbeur), de gap E_g . Les photons incidents dont l’énergie

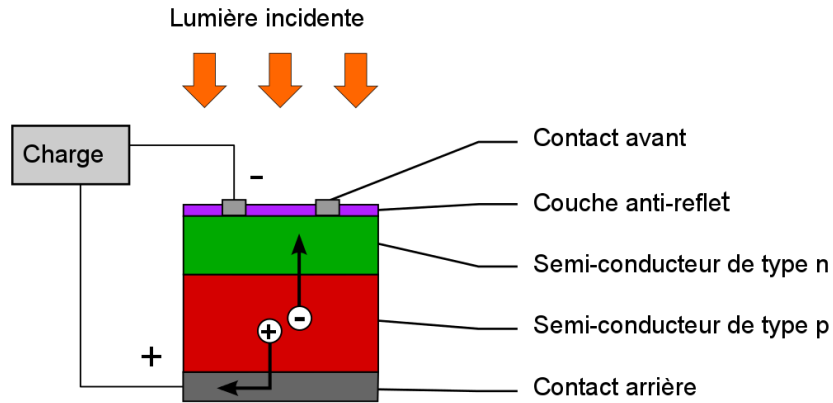


Figure 1.4 – Structure de base d'une cellule photovoltaïque.

$h\nu$ (avec h la constante de Planck et ν la fréquence lumineuse) est supérieure au gap du semi-conducteur peuvent transmettre leur énergie à des électrons de la bande de valence. Ses derniers sont alors transférés dans la bande de conduction en laissant dans la bande de valence des états électroniques inoccupés matérialisés par des trous, de charge positive. Des paires électron-trou sont alors formées.

La séparation des charges électriques est ensuite assurée par la jonction p-n formée entre le matériau absorbeur, de type p (ou n), et un semi-conducteur de type n (ou p). La mise en contact de ces deux matériaux provoque la diffusion des porteurs majoritaires vers la région où ils sont minoritaires (les trous diffusent vers la région n et les électrons vers la région p). En raison de ce mouvement de porteurs, les défauts ionisés de part et d'autre de la jonction ne sont plus écrantés par les porteurs majoritaires, ce qui provoque la formation d'une zone chargée négativement dans la région p et positivement dans la région n. Dans cette zone de charge d'espace (ZCE), un champ électrique $\vec{E}_{int}$, dirigé de la région n vers la région p, se crée alors spontanément. Ce champ électrique s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires et favorise la traversée de la jonction par les porteurs minoritaires. A l'extérieur de la ZCE, la neutralité électrique est respectée et le champ électrique y est donc nul. Dans ces régions, appelées zone quasi-neutres (ZQN), les porteurs se déplacent uniquement par diffusion.

Les porteurs minoritaires photogénérés dans la ZCE sont transportés par le champ électrique $\vec{E}_{int}$ vers la région où ils sont majoritaires. Les charges sont ensuite collectées par les électrodes, ce qui génère un courant électrique. Les porteurs minoritaires photogénérés dans les ZQN doivent diffuser pour atteindre la ZCE. Ceux qui n'atteignent pas la ZCE se recombinent et ne participent donc pas au courant photogénéré.

Généralement, un seul des semi-conducteurs est utilisé pour absorber les photons

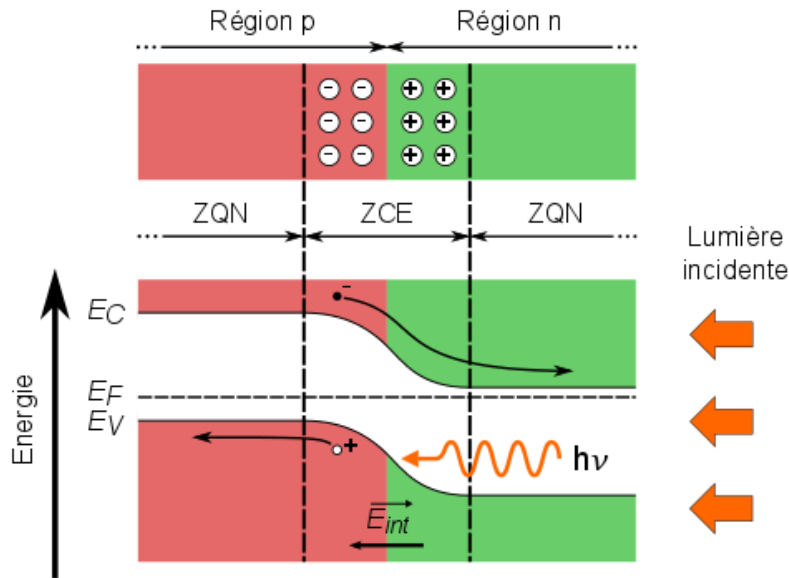


Figure 1.5 – Haut : schéma d’une jonction p-n et charges fixes portées par les défauts ionisés dans la ZCE. Bas : diagramme de bandes d’énergie de la jonction en court-circuit et génération d’un courant sous illumination avec $h\nu$ l’énergie des photons, E_V le niveau le plus haut de la bande de valence, E_C le niveau le plus bas de la bande de conduction et E_F le niveau de Fermi de la structure (constant en l’absence de polarisation).

incidents. Pour permettre aux photons d’atteindre l’absorbeur, l’autre semi-conducteur possède donc une épaisseur beaucoup plus faible et éventuellement un gap plus élevé pour être plus transparent. De plus l’électrode supérieure est déposée sous forme de grille afin de collecter efficacement les charges tout en minimisant l’ombrage de la structure. Pour exploiter au maximum la lumière incidente, une couche anti-reflet peut également être utilisée. Selon les technologies, des couches supplémentaires sont ajoutées à cette structure de base.

Les modules

Les modules sont composés de plusieurs cellules connectées entre elles afin d’augmenter la puissance délivrée par le système et protégées de l’environnement extérieur par encapsulation. Les cellules sont le plus souvent connectées en série *via* un contact entre l’électrode avant et l’électrode arrière des cellules consécutives. De cette façon, la tension de sortie d’un module est la somme des tensions de sortie des cellules et le courant, qui est identique dans toutes les cellules, est limité par la cellule fournissant le plus faible courant. Il est donc important que les cellules connectées aient des caractéristiques identiques.

Dans les conditions standard d'éclairement, le rendement énergétique des modules est toujours inférieur à celui des cellules unitaires qui les composent, principalement en raison des variations de performances entre les cellules, des résistances d'interconnexion et de l'absorption de lumière par les matériaux encapsulants.

1.2.2 Du silicium cristallin aux couches minces

Tableau 1.1 – Comparaison des rendements de conversion les plus élevés obtenus avec des cellules à simple jonction pour différentes technologies. Les technologies à base de couches minces sont désignées par le matériau utilisé comme absorbeur. (Source si non précisée : Best Research-Cell Efficiencies, NREL, 20 avril 2016)

Technologie		Rendement cellule record	Groupe
Silicium monocristallin (sc-Si)		25,0 %	SunPower
Silicium polycristallin (mc-Si)		21,3 %	Trina Solar
Couches minces	GaAs	28,8 %	Alta Devices
	Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS)	22,6 %	ZSW [4]
	CdTe	22,1 %	First Solar
	Pérovskite	22,1 %	KRICT/UNIST
	Silicium amorphe (a-Si)	10,1 %	AIST [5]
	Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ (CZTSSe)	12,6 %	IBM
	Cellule organique (OPV)	11,5 %	Hong Kong UST
	Cellule de Grätzel (DSSC)	11,9 %	Sharp

Actuellement, le marché est dominé par les technologies à base de silicium cristallin (mono- et polycristallin), qui représentaient 97 % du marché du photovoltaïque mondial en 2015 [6]. Grâce aux connaissances tirées de la microélectronique, ces technologies ont connu un développement rapide et permettent d'atteindre des rendements de conversion élevés (tableau 1.1). Cependant, historiquement, la volonté de diminuer le coût du PV pour alimenter des systèmes requérant de faibles puissances électriques (comme des calculatrices), ou d'atteindre des rendements très élevés grâce aux cellules à multijonction (pour les applications spatiales) a incité le développement de technologies à base de couches minces. Ces technologies s'appuient sur le caractère très absorbant de certains matériaux semi-conducteurs, ce qui permet de réduire à l'échelle micrométrique l'épaisseur suffisante pour absorber le rayonnement solaire incident et ainsi de diminuer

la consommation de matière première. De plus, les techniques de dépôt de couches minces sont des procédés rapides (comparés aux étapes nécessaires à la fabrication de wafers de silicium), qui peuvent s'appliquer sur de grandes surfaces et se succéder en ligne, permettant potentiellement de diminuer les coûts de production des modules. Une comparaison des meilleures performances de cellules obtenues avec différentes technologies est donnée dans le tableau 1.1.

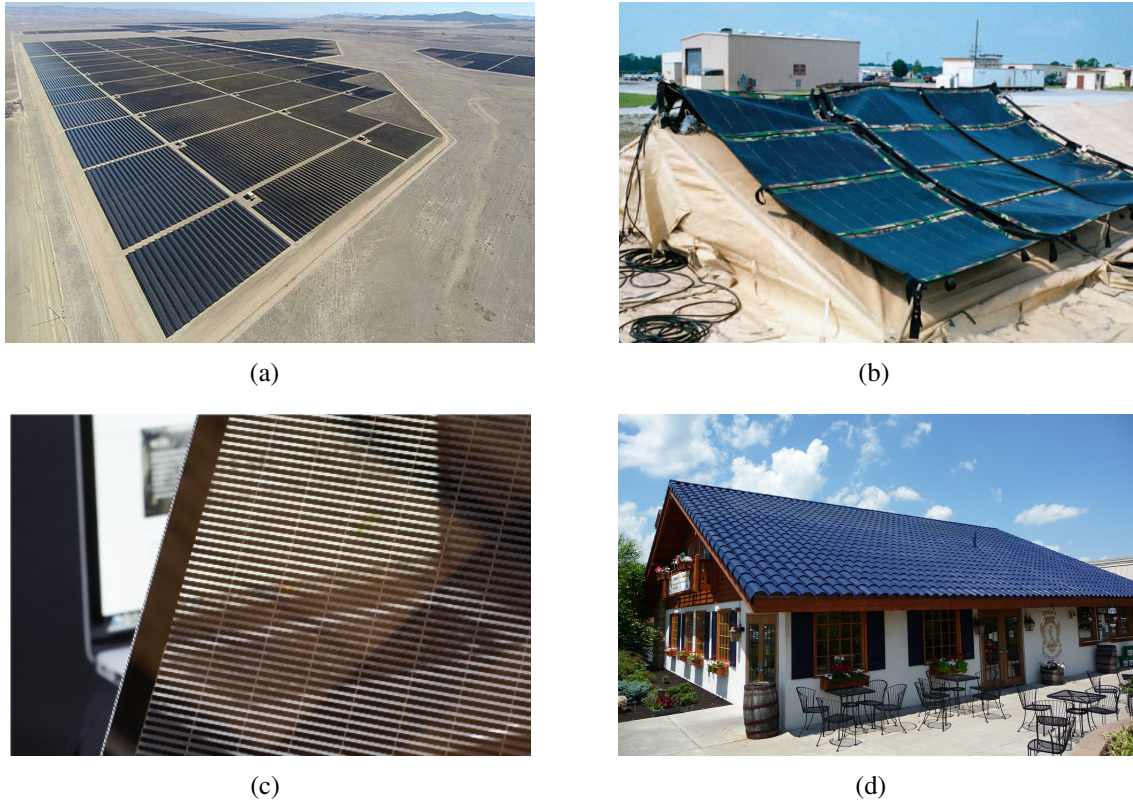


Figure 1.6 – Illustration des possibilités d'utilisation offertes par le PV en couches minces : (a) centrale solaire Topaz, constituée de panneaux à base de CdTe de First Solar, (b) modules légers et flexibles à base de CIGS de Global Solar, (c) module semi-transparent à base de CIGS de Nexcis et (d) toit en tuiles solaires de SRS Energy exploitant la technologie à base de silicium amorphe.

Outre leurs avantages économiques, les technologies à base de couches minces présentent des avantages pratiques. Ces technologies peuvent être intégrées dans des installations de toutes les dimensions, pour alimenter aussi bien une calculatrice qu'une ville entière, comme l'illustre la centrale solaire Topaz, installée en Californie en 2014. Avec une puissance électrique de 550 MWc fournie par des panneaux à base de CdTe, elle est l'une des centrales PV les plus puissantes au monde (figure 1.6(a)). Les couches minces offrent également des libertés de fabrication qui permettent de

concevoir des panneaux légers, souples (figure 1.6(b)) ou encore semi-transparents (figure 1.6(c)). Cela permet d'exploiter le PV pour de nouvelles applications, par exemple les applications nomades. Enfin, les cellules qui composent un module peuvent reposer sur un même substrat et être connectées entre elles par interconnexion monolithique (figure 1.7). Ce mode de connexion des cellules permet de s'affranchir de grilles et de fils d'interconnexion, nécessaires dans le cas de cellules en silicium cristallin, et ajoute aux modules un avantage esthétique recherché pour l'intégration au bâtiment (figure 1.6(d)). On parle de BIPV, pour *Building Integrated Photovoltaics*.

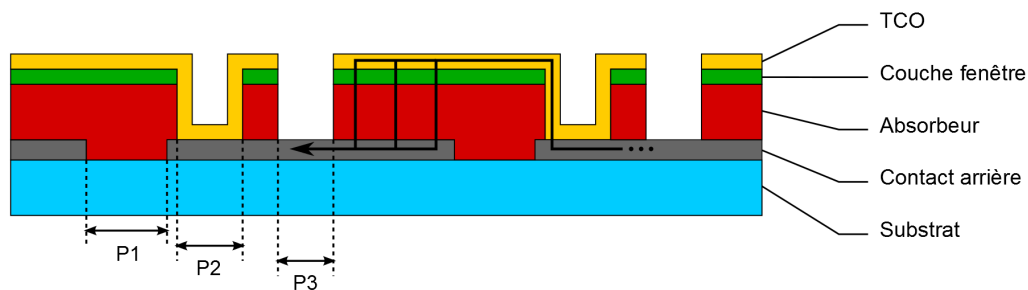


Figure 1.7 – Représentation schématique de l'interconnexion monolithique obtenue par gravures successives du contact arrière (P1), des semi-conducteurs (P2) puis du contact avant et des semi-conducteurs (P3). Pour les technologie en couches minces, l'électrode supérieure est généralement un oxyde transparent conducteur (TCO) et la structure repose sur un substrat. La flèche indique le sens de circulation du courant.

1.2.3 Le choix du substrat

Les structures en couches minces utilisées pour les cellules PV atteignent seulement quelques microns d'épaisseur, c'est pourquoi un support mécanique est nécessaire : c'est la fonction assurée par le substrat. Le substrat n'a pas de fonction active mais il peut avoir une influence sur les performances des cellules. Les technologies à base de couches minces offrent la possibilité d'utiliser des substrats rigides, comme du verre, ou des substrats mécaniquement flexibles, qui ouvrent de nouvelles voies d'intégration des modules. De plus, les substrats flexibles permettraient de réduire d'avantage les coûts de production par l'utilisation de procédés roll-to-roll.

Cependant, l'utilisation de substrats flexibles peut soulever des difficultés à plusieurs niveaux :

- lors de la fabrication de cellules, pour atteindre des performances photovoltaïques élevées. En effet, les substrats souples ont des propriétés qui peuvent nécessiter une adaptation des procédés de dépôt des couches minces (température maximale

limitée, coefficient de dilatation thermique inadapté, présence d'impuretés, problème d'adhésion des couches...);

- lors de la fabrication de modules, par interconnexion monolithique. Les étapes de gravure (mécaniques ou par laser) doivent être adaptées pour ne pas endommager les substrats ;
- lors de l'encapsulation des modules. L'encapsulation des modules flexibles doit permettre d'assurer une protection efficace contre les contaminations extérieures, l'humidité et les sollicitations mécaniques, tout en conservant la flexibilité mécanique et une transparence élevée en face avant des cellules. L'obtention de cette combinaison de propriétés est un défi encore difficile à relever.

Le substrat doit donc être choisi en fonction de ses avantages et de ses limites afin d'être compatible avec l'ensemble des étapes de fabrication des modules, tout en répondant aux critères requis pour les applications visées (légèreté, degré de flexibilité mécanique, transparence, coût...).

1.3 Positionnement de la thèse

La technologie employée pour ces travaux est la technologie à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). Comme le montre le tableau 1.1, les cellules à base de CIGS sont parmi celles qui atteignent les rendements les plus élevés en laboratoire. Avec un record à 22,6 % de rendement de conversion, elles se placent même au-dessus des cellules à base de silicium polycristallin, ce qui en fait un candidat prometteur pour le développement du PV. Après une présentation de la technologie CIGS, une synthèse des connaissances sur la fabrication de cellules flexibles est donnée dans le chapitre 2. Nous verrons que ce sujet a déjà été étudié et que des performances élevées ont été reportées avec des substrats en plastique (polyimide), en métal (acier, titane) ou encore en céramique (zircone).

Les travaux décrits ensuite portent sur l'étude de cellules CIGS fabriquées sur des substrats en verre ultra-fin (abrégié UTG, pour *Ultra-Thin Glass*). Le verre est considéré comme ultra-fin lorsque son épaisseur est de l'ordre de 100 μm ou moins (seulement 30 μm chez certains fournisseurs). Avec de telles épaisseurs, les feuilles de verre acquièrent une flexibilité mécanique qui, pour les plus fines, peut permettre d'utiliser des procédés de fabrication roll-to-roll [7].

Le chapitre 3 est dédié à la description des moyens de fabrication et de caractérisation employés pour ces travaux. Dans le chapitre 4, les caractéristiques de cellules CIGS fabriquées sur verre ultra-fin sont analysées, ainsi que leur comportement lors de flexions

mécaniques répétées. Ce chapitre a pour but de démontrer la compatibilité du verre ultra-fin avec les procédés de fabrication des cellules CIGS et d'évaluer la limite de flexibilité de ces cellules. Cet aspect des cellules CIGS est rarement étudié dans la littérature en dépit de son intérêt pour les applications flexibles. Dans le chapitre 5, les propriétés mécaniques du CIGS et du molybdène, qui sert de contact arrière aux cellules, sont étudiées par nanoindentation instrumentée. Enfin, dans le chapitre 6, les résultats du chapitre précédent sont exploités pour évaluer par le calcul les contraintes générées dans l'absorbeur des cellules lors de flexions mécaniques en fonction du rayon de courbure. Ces calculs mettent notamment en évidence l'influence du substrat sur les contraintes internes générées dans le CIGS et peuvent permettre d'optimiser l'architecture des cellules de manière à limiter la dégradation des performances lors de sollicitations mécaniques en flexion.

Chapitre 2

Technologie CIGS sur substrats flexibles

Sommaire

2.1	La technologie CIGS	14
2.1.1	Structure des cellules CIGS	14
2.1.2	Physique des cellules CIGS	19
2.1.3	Composition de l'absorbeur	26
2.2	Cellules CIGS sur substrats flexibles	31
2.2.1	Substrats flexibles et limites d'utilisation	32
2.2.2	Incorporation de sodium	35
2.2.3	Comportement des cellules en flexion	36
2.2.4	Encapsulation	38
2.3	Le verre ultra-fin : un substrat alternatif	39
2.4	Conclusion et objectifs de la thèse	42

Le développement de la filière CIGS a commencé dans les années 1970, après que les laboratoires Bell aient obtenu une cellule à 12 % de rendement de conversion avec un absorbeur en CuInSe_2 monocristallin [8]. La composition des cellules et les techniques de dépôt ont ensuite évolué selon trois objectifs :

- améliorer le rendement de conversion des dispositifs ;
- réduire les coûts de fabrication ;
- diversifier les applications, notamment en utilisant des substrats flexibles.

Cette partie présente le principe de fonctionnement des cellules solaires à base de CIGS ainsi que l'état actuel du développement de la filière, en particulier pour

l'élaboration de cellules sur substrats flexibles. Les connaissances sur ces sujets sont détaillées dans plusieurs ouvrages de référence [9–11]. Dans ce chapitre sont résumés les résultats principaux nécessaires à la compréhension des travaux décrits dans les chapitres suivants.

2.1 La technologie CIGS

2.1.1 Structure des cellules CIGS

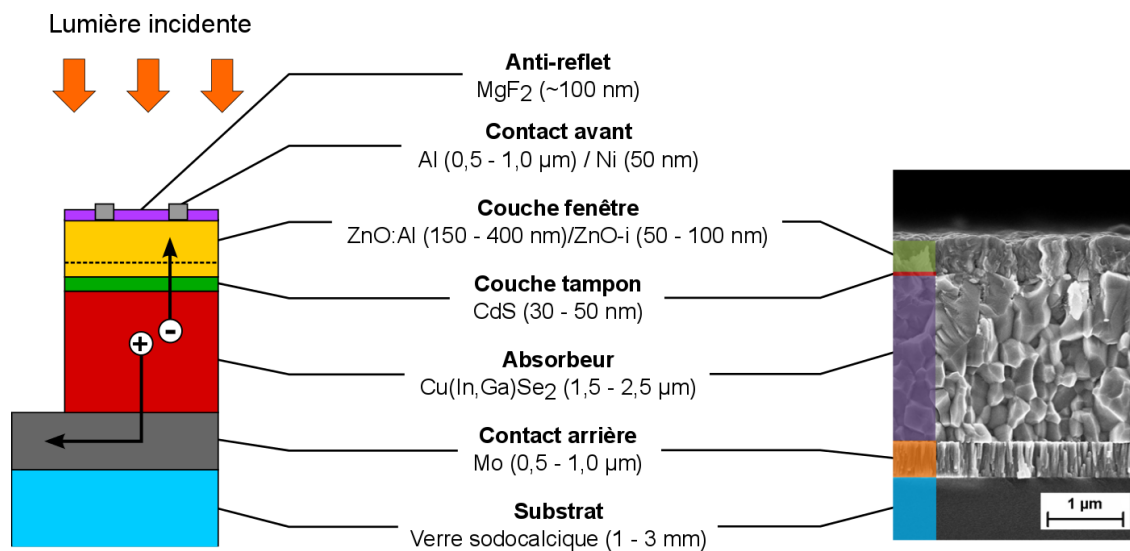


Figure 2.1 – Schéma (à gauche) et image par microscopie électronique à balayage (MEB) (à droite) de l'architecture classique d'une cellule PV à base de CIGS. Sur l'image MEB, la cellule n'a pas de couche anti-reflet et le contact avant n'apparaît pas.

La configuration la plus répandue pour les cellules à base de CIGS est représentée en figure 2.1. Cette structure compose la plupart des cellules à hauts rendements de conversion [4, 12–14]. Les propriétés des cellules CIGS sont étroitement liées à leur diagramme de bandes d'énergie. Le diagramme de bandes à l'équilibre de la structure précédente est représentée en figure 2.2. Les cellules à base de CIGS sont des hétérostructures. Cela se traduit sur le diagramme de bandes par des variations de la largeur du gap et par une discontinuité des bandes de valence et de conduction au niveau des interfaces. Chaque élément représenté sur les figures 2.1 et 2.2 est expliqué par la suite.

Le substrat Le verre sodocalcique (ou *soda lime glass*, *SLG*) s'est imposé comme le substrat standard pour la fabrication de cellules CIGS rigides en raison de ses propriétés particulièrement adaptées. Il possède une rugosité de surface très faible (de l'ordre du

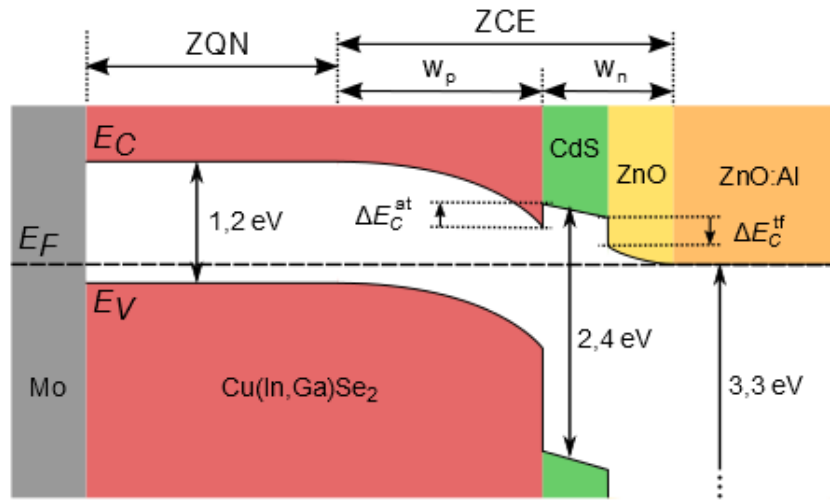


Figure 2.2 – Diagramme de bandes à l'équilibre de la structure CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al. E_C , E_V et E_F désignent respectivement le minimum de la bande de conduction, le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi. ΔE_C^{at} et ΔE_C^{tf} désignent les décalages de E_C aux interfaces absorbeur/couche tampon et couche tampon/couche fenêtre. La ZCE, visible par la courbure de bande, s'étend sur une distance w_p du côté p et w_n du côté n. Le gap de chaque matériau est indiqué. Pour le CIGS, le gap de 1,2 eV correspond à la composition $CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se_2$.

nanomètre), favorisant la croissance de couches denses et des interfaces de qualité. Son coefficient de dilatation thermique (*Coefficient of Thermal Expansion*, CTE) vaut environ $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et est donc proche de celui du CIGS, compris entre 7 et $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15, 16]. Ainsi, lors du dépôt de CIGS à température élevée (généralement comprise entre 550 et $600 \text{ }^\circ\text{C}$), peu de contraintes thermiques sont générées dans la couche, ce qui diminue le risque de délamination ou de fissuration de celle-ci [15, 17]. De plus, le sodium contenu dans le verre sodocalcique diffuse en partie à travers le contact arrière pendant la croissance du CIGS. Or, il a été montré que l'apport de sodium dans le CIGS avec une concentration de l'ordre de $0.1 \text{ \%}$ atomique permet d'améliorer les performances des cellules [18]. Les effets du sodium seront détaillés dans la partie 2.1.3. Les substrats en verre ont également l'avantage d'être des isolants électriques, ce qui permet de réaliser l'interconnexion monolithique des cellules sans risque de court-circuit entre cellules par le contact arrière. Enfin, la transparence élevée du verre en fait un matériau adapté pour la réalisation de cellules en configuration superstrat [19–21], pour l'élaboration de cellules bifaciales [22] ou encore semi-transparentes [23, 24]. Le verre sodocalcique a donc de nombreux avantages, cependant des substrats alternatifs doivent être utilisés lorsque des propriétés particulières comme la légèreté ou la flexibilité mécanique sont recherchées.

Notons que le record actuel de rendement de cellules CIGS (22,6 %) a été obtenu avec des substrats en verre de type alcali-aluminosilicate, utilisé par Jackson *et al.* en remplacement du verre sodocalcique pour des raisons purement pratiques [4, 25].

Le contact arrière Le contact arrière est généralement une couche de molybdène d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,0 μm déposée sur le substrat par pulvérisation cathodique. D'autres matériaux ont été étudiés, comme le tungstène, le tantale ou le niobium [26], mais le molybdène est le plus utilisé à ce jour pour ses propriétés physiques ainsi que pour des raisons de coût. Le molybdène est un métal réfractaire, compatible avec les conditions de dépôt du CIGS grâce à son point de fusion élevé. De plus, il a été montré que l'utilisation de Mo permet d'obtenir un contact ohmique entre l'électrode arrière et le CIGS grâce à la formation de MoSe_2 [27, 28]. Outre sa fonction d'électrode, la couche de Mo est utilisée comme réflecteur pour allonger le chemin optique de la lumière dans le CIGS et ainsi augmenter le nombre de photons absorbés [29]. Cette propriété est recherchée en particulier lorsque de faibles épaisseurs d'absorbeur sont utilisées, entraînant une absorption incomplète de la lumière dans l'infrarouge [30, 31]. Enfin, la microstructure de la couche de Mo a une influence sur la diffusion du sodium depuis le verre sodocalcique au cours de la croissance du CIGS : une couche de Mo déposée par exemple par pulvérisation à basse pression d'argon est dense et limite la diffusion du sodium, tandis qu'une couche de Mo déposée avec une pression d'argon élevée (typiquement supérieure à 7 mTorr) est poreuse, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en sodium dans le CIGS [32, 33]. Les propriétés recherchées pour le Mo sont donc une faible résistance électrique (résistance de couche inférieure à $0,5 \Omega/\square$) et une réflectance dans l'infrarouge typiquement supérieure à 60 % pour les longueurs d'ondes supérieures à 800 nm [32], tout en permettant un apport de sodium dans le CIGS en concentration adaptée. Une bonne adhérence aux interfaces avec le substrat et le CIGS est également nécessaire. Pour associer ces différentes propriétés, le contact arrière est généralement un empilement de couches de Mo déposées dans différentes conditions [33, 34]. Dans le cas où le substrat n'est pas en verre sodocalcique, l'électrode arrière peut également servir de source alternative de sodium en incorporant du sodium dans la couche sous forme de Na_2MoO_4 [35, 36] (voir partie 2.2.2).

L'absorbeur L'absorbeur en $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est un matériau polycristallin semi-conducteur. Il possède un gap direct compris entre 1,04 et 1,68 eV (correspondant respectivement aux gaps du CuInSe_2 et du CuGaSe_2 [37]) et un coefficient d'absorption élevé, de l'ordre de 10^4 à 10^5 cm^{-1} pour les longueurs d'ondes inférieures à 1000 nm [38, 39] (figure 2.3(a)). Le CIGS permet ainsi d'absorber la quasi-totalité du spectre AM1.5 avec une épaisseur de seulement 1 à 2 μm , tandis que 200 à 300 μm sont nécessaires dans le cas du silicium cristallin (figure 2.3(b)). Le CIGS peut être

intrinsèquement de type n ou de type p selon sa stœchiométrie. Pour les cellules solaires, une conductivité de type p est souhaitée et est obtenue lorsque le matériau est pauvre en Cu, c'est-à-dire lorsque le rapport des concentrations atomiques $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ est inférieur à 1 (typiquement 0,8 à 0,9). Plus de détails sur la stœchiométrie du CIGS sont donnés dans la partie 2.1.3. La concentration nette en trous (porteurs majoritaires) est de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} cm^{-3} [40–42] et la longueur de diffusion L_d des électrons (porteurs minoritaires) est de l'ordre du micron [43–45]. En l'absence de polarisation extérieure, l'étendue de la ZCE est contrôlée par la concentration en défauts dopants dans chacun des semi-conducteurs participant à la jonction p-n. Du côté du CIGS, la ZCE s'étend sur une largeur w_p (figure 2.2) comprise typiquement entre 100 et 500 nm [43, 44, 46]. La probabilité de collecter les charges photogénérées dans la ZCE est proche de 1. En revanche, pour les charges générées dans la ZQN de l'absorbeur, la probabilité de collecte diminue exponentiellement et vaut $\exp(-x/L_d)$ à la distance x par rapport à l'interface ZQN/ZCE. Un compromis doit donc être fait sur l'épaisseur de l'absorbeur : il doit être suffisamment fin pour limiter la recombinaison des porteurs générés loin de la ZCE et minimiser la résistance électrique introduite par la ZQN, tout en étant assez épais pour maximiser l'absorption des photons. En pratique l'épaisseur de l'absorbeur est généralement comprise entre 1,5 et 2,5 μm , c'est-à-dire proche de $w_p + L_d$ ou légèrement supérieure. Toutefois, plusieurs études récentes visent à abaisser cette épaisseur en-dessous de 0,5 μm dans le but de diminuer la consommation de matière, en particulier celle d'indium, qui pourrait être un élément limitant dans le futur [30, 47]. Les voies les plus couramment employées pour déposer la couche de CIGS sont la co-évaporation [48, 49] et le recuit de précurseurs métalliques en présence de sélénium ou de H_2Se (procédé séquentiel) [50, 51].

La couche tampon La couche tampon est un semi-conducteur de type n déposé sur le CIGS, qui établit la jonction entre la région p (l'absorbeur) et la région n (comprenant la couche tampon et la couche fenêtre). En raison de la nature différente des matériaux qui composent la jonction p-n (ou hétérojonction), le minimum de la bande de conduction (E_C) et le maximum de la bande de valence (E_V) de la structure présentent des discontinuités à chaque interface (figure 2.2). Les propriétés électroniques de la couche tampon doivent permettre un décalage de bandes adapté aux interfaces absorbeur-couche tampon et couche tampon-couche fenêtre, de manière à faciliter le passage des électrons photogénérés tout en limitant le courant de recombinaison [52–54]. De plus, environ 50 % des charges générées par absorption de photons dans la couche tampon ne sont pas collectées et ne contribuent donc pas au photocourant [52]. C'est pourquoi il est nécessaire de limiter l'absorption dans la couche tampon en utilisant un matériau à gap élevé et de faible épaisseur [54]. Le matériau le plus utilisé pour la couche tampon est le CdS déposé en bain chimique avec une épaisseur comprise entre 30 et 50 nm. Son

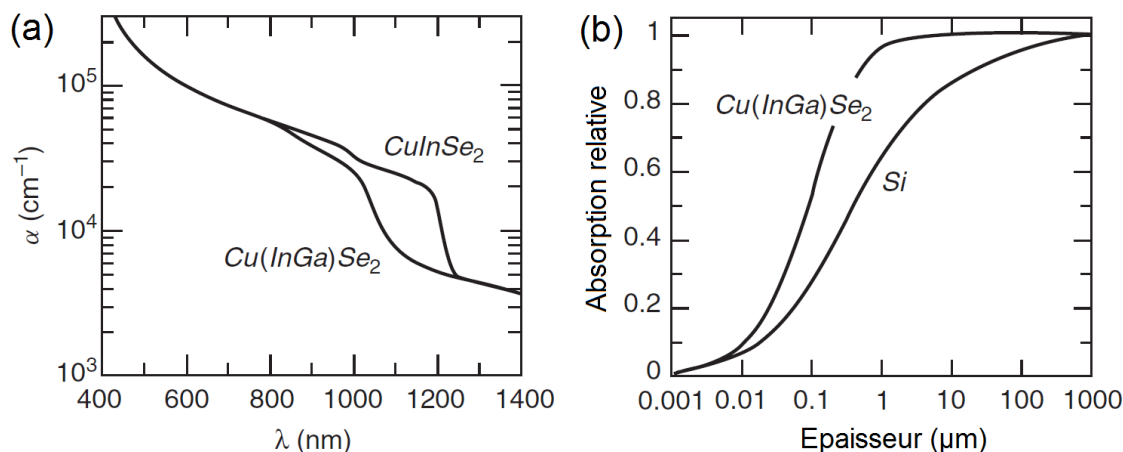


Figure 2.3 – (a) Coefficient d'absorption du CuInSe_2 et du $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ en fonction de la longueur d'onde λ . (b) Fraction des photons du spectre AM1.5G d'énergie supérieure au gap du CIGS absorbés en fonction de l'épaisseur de CIGS et comparaison avec le Si [10].

gap vaut environ 2,4 eV. Lorsqu'il forme une jonction avec un absorbeur en CIS (CIGS sans Ga), le décalage de E_C à l'interface absorbeur/couche tampon (ΔE_C^{at}) est positif (E_C est plus élevé dans le CdS que dans l'absorbeur) et vaut 0,3 eV [55]. Nous verrons dans la partie 2.1.3 que cette valeur diminue avec l'incorporation de Ga dans l'absorbeur et vaut environ 0,1 eV pour les meilleures cellules. Or, il a été montré par des simulations qu'un décalage de bande compris entre 0 et 0,4 eV était nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés électriques à l'interface CIGS/couche tampon [56]. Le bain chimique participe également à l'obtention d'une hétérojonction de qualité parce qu'il permet un recouvrement conforme du CIGS par le CdS et parce que l'ammoniaque présent en solution désoxyde le CIGS avant que le CdS ne se forme. Le CdS a permis d'atteindre des rendements élevés [12] mais il tend à être remplacé par des matériaux sans cadmium, en raison de sa toxicité, et à gap plus élevé (In_2Se_3 , ZnS , Zn(S,O) , Zn(S,O,OH) , $(\text{Zn,Mg})\text{O}$) pour minimiser les pertes optiques [54,57]. Le groupe Solar Frontier a par exemple obtenu des rendements supérieurs à 20 % avec une couche tampon en Zn(S,O,OH) déposée par CBD [51,58].

La couche fenêtre La couche fenêtre est constituée d'une fine couche isolante en ZnO non intentionnellement dopé (ZnO-i) sur laquelle est déposée une couche transparente conductrice pour assurer le transport latéral des charges électriques. Le ZnO possède un gap de 3,3 eV. Lorsqu'il est déposé sur une couche tampon en CdS, le décalage de E_C à l'interface couche tampon/couche fenêtre (ΔE_C^{tf}) est négatif (E_C est plus bas dans le ZnO que dans le CdS) et vaut environ -0,4 eV. Les électrons photogénérés n'ont donc pas de barrière de potentiel à franchir. Plusieurs effets bénéfiques ont été attribués au ZnO-

i. Il permet d'éviter les court-circuits qui peuvent survenir entre le CIGS et la couche conductrice supérieure en cas de mauvais recouvrement du CIGS par la couche tampon. Il permet également de diminuer les effets liés aux variations de composition de l'absorbeur sur les performances des cellules [54, 59]. Cependant ces effets sont parfois difficiles à mettre en évidence, c'est pourquoi l'utilité de cette couche est encore débattue [60]. La couche transparente conductrice est généralement un oxyde transparent conducteur (TCO) fortement dopé n, comme le ZnO:Al (AZO) ou l' $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO), mais d'autres matériaux peuvent être utilisés pour gagner en transparence et/ou en flexibilité mécanique (graphène, nanofils métalliques) [61, 62].

Le contact avant Le contact en face avant des cellules est réalisé *via* des grilles métalliques dont la forme, définie par masquage mécanique ou par lithographie, est optimisée de manière à faciliter le transport latéral des charges électriques tout en minimisant l'ombrage des cellules [63]. Les grilles métalliques sont généralement constituées d'une couche de Ni de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur déposée sur le TCO, et d'une couche d'Al de 0,5 à 1,0 μm d'épaisseur. Le Ni améliore l'adhérence des grilles et permet d'éviter l'oxydation de l'Al par l'oxygène du TCO.

La couche anti-reflet Une couche anti-reflet peut être déposée sur la structure de manière à diminuer les pertes optiques et ainsi générer un plus grand nombre de paires électrons-trous qui pourront contribuer au courant électrique. Le principe est de déposer un matériau d'indice de réfraction compris entre celui de l'air et celui de la couche fenêtre avec une épaisseur fixée de façon à ce que les faisceaux réfléchis aux interfaces air/anti-reflet et anti-reflet/TCO s'annulent par interférences destructives. La couche anti-reflet est généralement en MgF_2 et a une épaisseur de l'ordre de 100 nm [64].

2.1.2 Physique des cellules CIGS

Caractéristique courant-tension d'une cellule idéale

Dans l'obscurité une cellule photovoltaïque idéale suit le comportement d'une diode. La figure 2.4 décrit l'effet d'une polarisation extérieure V sur la courbure de bandes d'une hétérojonction p-n. La densité de courant J_{diode} qui traverse la jonction résulte de la contribution de la densité de courant de génération (J_{gen}) et de la densité de courant de recombinaison (J_{rec}). J_{gen} et J_{rec} sont liés respectivement aux mouvements des porteurs minoritaires et majoritaires et sont donc de signes opposés. En obscurité, les porteurs minoritaires sont excités thermiquement. J_{gen} dépend donc de la température et est indépendant de la polarisation extérieure. A l'équilibre ($V = 0$ V), J_{rec} compense

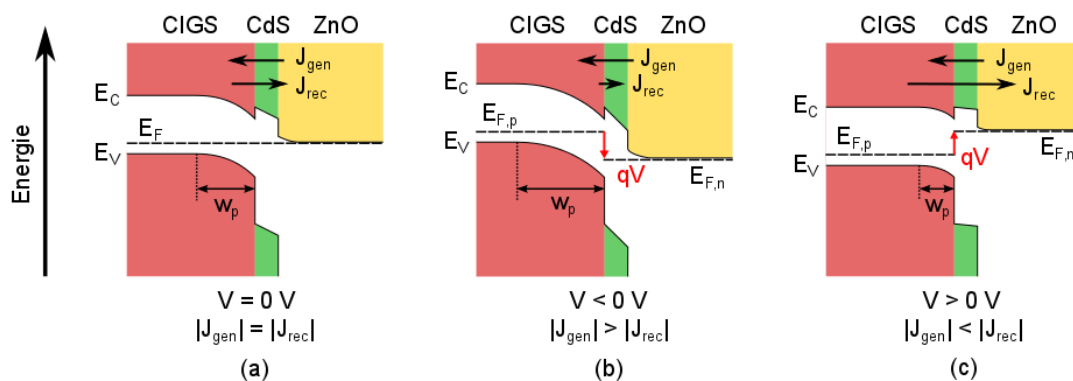


Figure 2.4 – Influence de la tension de polarisation (V) sur le diagramme de bandes d'une hétérostructure CIGS/CdS/ZnO dans l'obscurité. (a) sans polarisation, (b) en polarisation inverse et (c) en polarisation directe. J_{gen} et J_{rec} sont respectivement les densités de courant de génération et de recombinaison et w_p est la largeur de la zone de charge d'espace du côté du CIGS. Sous l'effet de la polarisation, le niveau de Fermi est séparé en deux quasi-niveaux de Fermi ($E_{F,p}$ côté p et $E_{F,n}$ côté n) décalés d'une valeur qV .

parfaitement J_{rec} et le courant de diode est donc nul (figure 2.4(a)) :

$$J_{diode}(V = 0) = J_{rec} + J_{gen} = 0 \quad (2.1)$$

Sous l'effet d'une polarisation extérieure V , les quasi-niveaux de Fermi des régions p et n, respectivement $E_{F,p}$ et $E_{F,n}$, sont décalés d'une valeur qV (avec q la charge élémentaire, $q \approx 1,60 \cdot 10^{-19}$ C). En polarisation inverse ($V < 0$ V, figure 2.4(b)), la largeur w_p de la ZCE dans le CIGS augmente et la courbure de bande est plus importante. Les porteurs majoritaires ont donc une barrière de potentiel plus élevée à franchir, ce qui diminue rapidement J_{rec} . Le courant J_{diode} est donc réduit à J_{gen} . En polarisation directe ($V > 0$ V, figure 2.4(c)), la courbure de bande et w_p diminuent. La barrière de potentiel est abaissée pour les porteurs majoritaires, ce qui se traduit par une augmentation de J_{rec} .

La caractéristique $J - V$ d'une diode est donnée par la relation suivante :

$$J_{diode}(V) = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

où J_0 est la densité de courant de saturation, k_B la constante de Boltzmann ($k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), T la température et n le facteur d'idéalité de la diode. J_0 et n dépendent des mécanismes de recombinaison des porteurs. Pour les cellules CIGS, J_0 est de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-10} A/cm² et n est compris entre 1,4 et 2 [14, 65, 66].

Sous éclairement, l'absorption de photons provoque une injection de porteurs dans les semi-conducteurs. Les porteurs minoritaires traversent la jonction sous l'effet du champ électrique interne, créant ainsi un courant photogénéré $J_{ph}(V)$ qui contribue au courant de génération J_{gen} . D'après le principe de superposition, la caractéristique $J - V$ d'une cellule sous éclairement s'obtient en ajoutant $J_{ph}(V)$ à la caractéristique obtenue sous obscurité ($J_{diod}(V)$) (figure 2.5(a)). Cette approximation n'est valable que si $J_{diod}(V)$ est indépendant de l'éclairement. La densité de courant sous illumination s'écrit alors :

$$J_{light}(V) = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right] - J_{ph}(V) \quad (2.3)$$

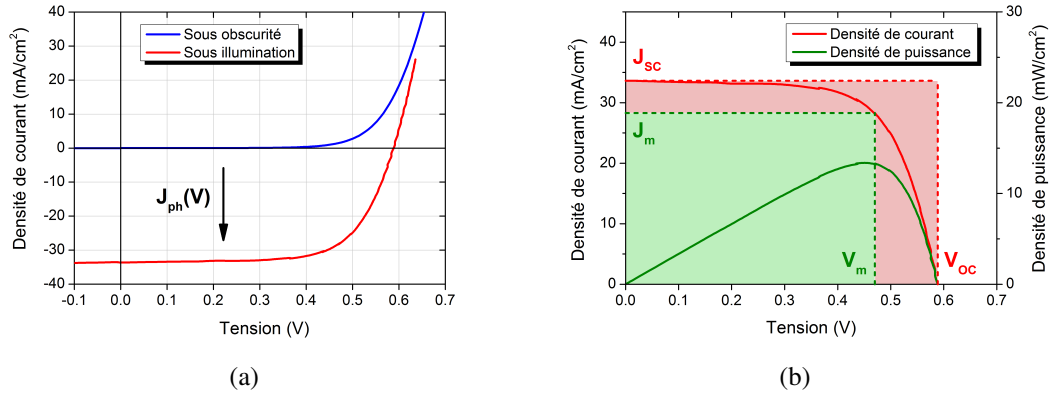


Figure 2.5 – (a) Courbes $J - V$ d'une cellule CIGS mesurées à 25 °C en obscurité et sous éclairement avec le spectre AM1.5G et une irradiancie de 1000 W/m². (b) Caractéristique $J - V$ et densité de puissance délivrée sous éclairement tracées en convention générateur et grandeurs caractéristiques.

La courbe $J - V$ d'une cellule sous éclairement est généralement représentée en convention générateur, c'est-à-dire avec J_{rec} négatif et J_{gen} positif (figure 2.5(b)). Plusieurs grandeurs caractéristiques peuvent être extraites de cette courbe.

Courant de court-circuit

A tension nulle, la densité de courant qui traverse la jonction est appelée densité de courant de court-circuit (J_{SC}). D'après l'équation (2.3), J_{SC} correspond au courant photogénéré à tension nulle :

$$|J_{light}(V = 0)| = |J_{ph}(V = 0)| = J_{SC} \quad (2.4)$$

Tension de circuit ouvert

Lorsque la cellule est polarisée en direct, le courant de diode augmente. Pour une tension caractéristique appelée tension de circuit ouvert (V_{OC}), le courant de diode compense parfaitement le photocourant. Le courant total est donc nul :

$$J_{light}(V_{OC}) = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV_{OC}}{nk_B T}\right) - 1 \right] - J_{ph}(V_{OC}) = 0 \quad (2.5)$$

On en déduit une expression de V_{OC} qui peut être simplifiée en remarquant que $J_{ph} \gg J_0$:

$$V_{OC} = \frac{nk_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}(V_{OC})}{J_0} + 1\right) \approx \frac{nk_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}(V_{OC})}{J_0}\right) \quad (2.6)$$

Facteur de forme et rendement de conversion

Une cellule PV a un comportement générateur lorsque la tension V est comprise entre 0 V et V_{OC} . La puissance maximale P_m qu'une cellule peut délivrer est appelée la puissance crête (exprimée en watts crêtes, Wc). Elle est obtenue pour une tension V_m et une densité de courant J_m . L'allure de la courbe $J - V$ est caractérisée par le facteur de forme (FF), défini par :

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{SC} V_{OC}} \quad (2.7)$$

Graphiquement, le FF correspond au rapport entre l'aire du plus grand rectangle pouvant être inscrit sous la courbe $J - V$ ($J_m V_m$) et l'aire du plus petit rectangle pouvant contenir la courbe $J - V$ ($J_{SC} V_{OC}$) (figure 2.5(b)).

L'efficacité avec laquelle une cellule converti l'énergie lumineuse en énergie électrique est donnée par le rendement de conversion (η), défini par :

$$\eta = \frac{V_m J_m}{I_{inc}} = \frac{FF J_{SC} V_{OC}}{I_{inc}} \quad (2.8)$$

où I_{inc} est l'irradiance solaire incidente. Dans les conditions standard d'éclairement pour les applications terrestres, $I_{inc} = 1000 \text{ W/m}^2$.

D'après l'équation (2.8), J_{SC} , V_{OC} et FF doivent être simultanément élevés pour obtenir un haut rendement de conversion. D'après Shockley et Queisser [67], une cellule PV à simple jonction sous spectre AM1.5G a un rendement théorique maximum de 33,7 % avec un gap optimal de 1,34 eV. Pour tendre vers cette limite, il est nécessaire de minimiser les différentes sources de perte d'énergie : les pertes liées aux résistances internes, les pertes optiques et les pertes par recombinaison des porteurs.

Effet des résistances internes

La caractéristique courant-tension des cellules réelles s'écarte de celle d'une simple diode sous l'effet d'une résistance série (R_S) et d'une conductance parallèle, parfois exprimée en terme de résistance parallèle (R_{SH}). R_S est liée principalement à la résistance des ZQN, à la résistance de contact aux interfaces et à la résistance de couche des électrodes en face avant et en face arrière des cellules [9]. La conductance parallèle est liée à la présence de défauts qui créent des chemins de conduction en parallèle de la diode. Elle s'explique par exemple par des points de contact entre les électrodes avant et arrière dus à des défaut de croissance des couches ou par la présence de phases conductrices aux joints de grain de l'absorbeur [68, 69]. En prenant en compte R_S et R_{SH} , la densité de courant d'une cellule sous éclaircissement s'écrit :

$$J_{light}(V) = J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - J_{light}(V)R_S)}{n k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - J_{light}(V)R_S}{R_{SH}} - J_{ph}(V) \quad (2.9)$$

Comme l'illustre la figure 2.6, R_S et R_{SH} ont une influence principalement sur le FF . Les valeurs élevées de FF (typiquement 75 à 80 %) sont obtenues pour une résistance série faible ($R_S < 0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et une résistance parallèle élevée ($R_{SH} > 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$) [66]. Dans une moindre mesure, des valeurs élevées de R_S peuvent conduire à une diminution de J_{SC} et des valeurs faibles de R_{SH} peuvent conduire à une diminution de V_{OC} .

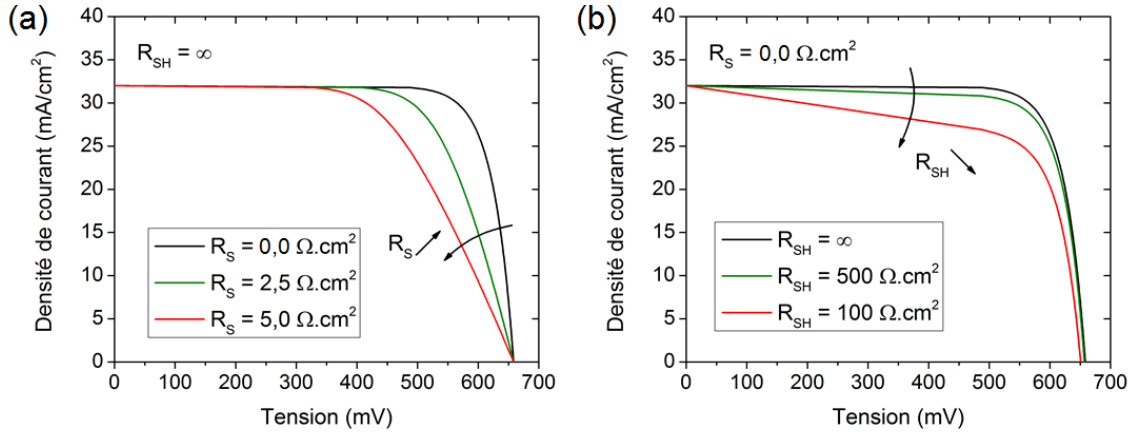


Figure 2.6 – Influence des résistances électriques internes sur l'allure de la courbe $J - V$ d'une cellule. (a) Effet de la résistance série et (b) effet de la résistance parallèle.

Pertes optiques

Les pertes optiques dans les cellules CIGS ont plusieurs origines et peuvent être analysées à partir de mesures du rendement quantique externe (EQE pour *External Quantum Efficiency*) [11, 43, 70]. L'EQE est défini pour chaque longueur d'onde

lumineuse λ comme le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents. L'allure classique de l'EQE d'une cellule CIGS ainsi que les différentes sources de pertes sont représentées en figure 2.7.

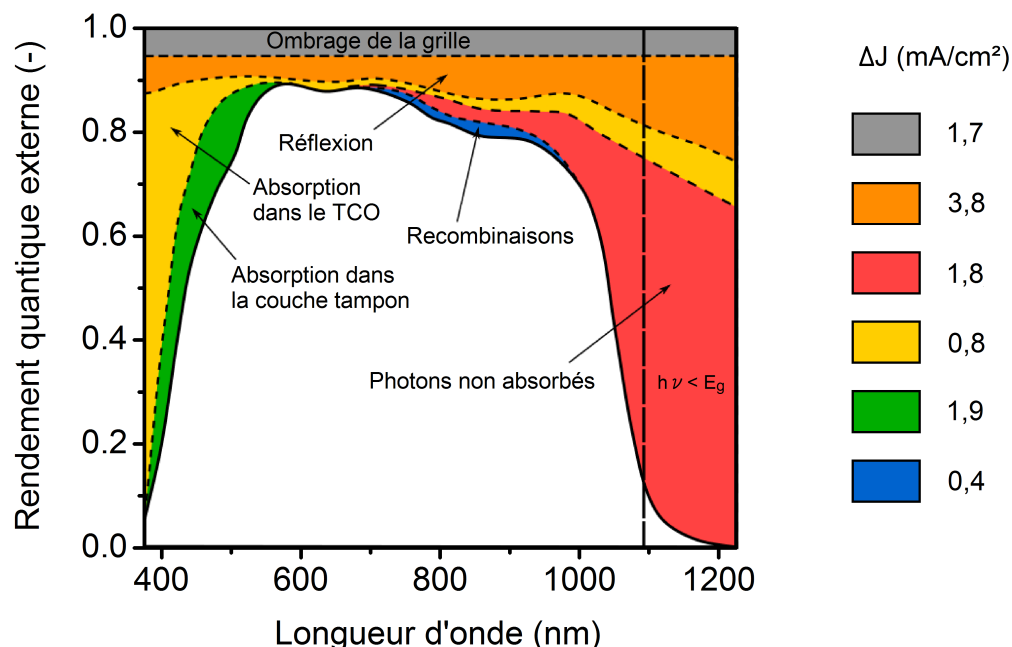


Figure 2.7 – Exemple d'EQE d'une cellule CIGS non polarisée et répartition des pertes optiques et électriques. Les valeurs typiques de photocourant perdu ΔJ par rapport au courant théorique maximum de $42,8 \text{ mA/cm}^2$ d'une cellule avec un absorbeur de gap $1,12 \text{ eV}$ sous spectre AM1.5G sont indiquées pour chaque contribution (adapté de [43]).

La réflexion de lumière à la surface de la cellule et l'ombrage créé par les grilles métalliques diminuent la puissance lumineuse disponible, ce qui se traduit par une baisse constante d'EQE à toutes les longueurs d'onde. Cette perte est réduite en déposant une couche antireflet sur la surface des cellules (voir partie 2.1.1) et en minimisant l'ombrage des grilles. Aux faibles longueurs d'onde, des photons sont perdus par absorption dans le TCO et le CdS. L'utilisation de matériaux à gaps plus larges peut donc permettre de diminuer ces pertes. Enfin, aux grandes longueurs d'ondes, les photons absorbés par les porteurs libres du TCO et les photons d'énergie inférieure au gap du CIGS ne participent pas au photocourant. Les pertes par recombinaison des porteurs photogénérés entrent également en compte dans la diminution de l'EQE. La comparaison des courbes d'EQE mesurées avec différentes polarisations électriques permet de différencier les pertes optiques, indépendantes de la polarisation, des pertes par recombinaison, liées à une collecte incomplète des porteurs et variables selon la polarisation [43, 49].

La densité de courant J (en mA/cm²) collectée à la tension V s'obtient à partir de l'EQE en calculant l'intégrale suivante :

$$J(V) = \frac{q}{hc} \cdot 10^{-10} \cdot \int_{\lambda} IS(\lambda) EQE(\lambda, V) \lambda d\lambda \quad (2.10)$$

où q est la charge élémentaire, h la constante de Planck ($h \approx 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), c la célérité de la lumière dans le vide ($c \approx 3,00 \cdot 10^8$ m/s) et $IS(\lambda)$ l'irradiance spectrale (en W.m⁻².nm⁻¹) à la longueur d'onde λ (en nm). Si aucune polarisation n'est appliquée à la cellule, ce courant correspond à J_{SC} . D'après la relation (2.10), les pertes optiques ont donc un impact direct sur J_{SC} . En particulier, le seuil d'absorption aux grandes longueurs d'onde, déterminé par le gap E_g du CIGS, a une influence importante sur J_{SC} [71].

Recombinaisons

Différents mécanismes de recombinaison des porteurs sont susceptibles de participer au courant de diode J_{diode} . Ces mécanismes sont représentés sur la figure 2.8. Les recombinaisons radiatives correspondent à la désexcitation d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence, associée à l'émission d'un photon d'énergie E_g . Les recombinaisons Auger sont des recombinaisons bande à bande associées au transfert d'énergie vers un électron de la bande de conduction ou vers un trou de la bande de valence, qui se désexcite à son tour par thermalisation. Enfin, les recombinaisons de type Shockley-Read-Hall (SRH) sont liées à la présence de défauts responsables de niveaux profonds dans le gap. Ces niveaux d'énergie agissent comme des pièges ou comme des centres de recombinaison. Les recombinaisons dominantes dans les cellules CIGS sont les recombinaisons de type SRH [9].

Pour comprendre l'influence des recombinaisons sur les performances des cellules, il faut reprendre l'expression du courant de diode (relation (2.2)) en écrivant la densité de courant de saturation J_0 sous la forme suivante :

$$J_0 = J_{00} \exp\left(-\frac{E_a}{nk_B T}\right) \quad (2.11)$$

Le facteur pré-exponentiel J_{00} , l'énergie d'activation E_a et le facteur d'idéalité n dépendent du mécanisme de recombinaison dominant ainsi que de la zone de l'absorbeur dans lequel il se produit (ZQN, ZCE ou interface CIGS-CdS). Une énergie E_a proche de E_g indique que les recombinaisons se produisent principalement dans l'absorbeur, tandis qu'une énergie E_a inférieure à E_g est le signe de recombinaisons dominantes à l'interface CIGS-CdS. Dans le premier cas ($E_a = E_g$), une valeur de n proche de 1

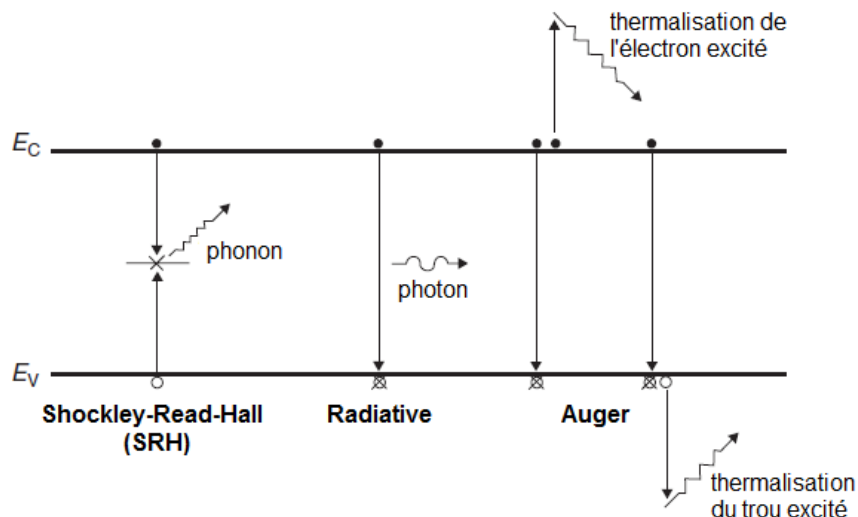


Figure 2.8 – Mécanismes de recombinaison dans les semi-conducteurs (adapté de [10]).

indique que les recombinaisons sont dominantes dans la ZQN alors qu'une valeur de n proche de 2 indique que les recombinaisons sont dominantes dans la ZCE. En injectant l'expression (2.11) dans l'expression (2.6) du V_{OC} , on obtient une nouvelle expression du V_{OC} :

$$V_{OC} = \frac{E_a}{q} - \frac{n k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{ph}(V_{OC})} \right) \quad (2.12)$$

Cette expression montre que le V_{OC} est d'autant plus faible que n et J_{00} sont grands. Pour les cellules CIGS, les valeurs reportées pour n sont généralement comprises entre 1,4 et 2 [65,66] et des mesures de $V_{OC}(T)$ ont montré que l'énergie d'activation E_a était proche de E_g [72, 73]. Ces valeurs de n et E_a indiquent que les recombinaisons qui limitent le V_{OC} des cellules CIGS sont généralement les recombinaisons dans la ZCE de l'absorbeur.

D'après la relation (2.12), le V_{OC} est limité par E_g / q , quel que soit le mécanisme de recombinaison dominant. En pratique, le $V_{OC} \approx E_g / q - 0,5$ pour les cellules CIGS [74]. Un gap élevé favorise donc un V_{OC} élevé, au détriment de J_{SC} . Le gap doit donc être optimisé pour obtenir des rendements élevés. Les plus hauts rendements de cellules CIGS sont obtenus avec E_g compris entre 1,1 et 1,2 eV [37, 65].

2.1.3 Composition de l'absorbeur

Les performances des cellules sont étroitement liées aux propriétés de l'absorbeur. L'absorbeur des cellules CIGS est un matériau polycristallin dont la composition est proche de l'alliage $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Sa structure cristalline est identique à la phase

chalcogénide du composé CuInSe_2 , et dans lequel des atomes d'In sont substitués par des atomes de Ga (figure 2.9). Le CuInSe_2 était le matériau initialement utilisé, jusqu'à ce qu'il soit établi que l'incorporation de Ga permettait d'améliorer les performances photovoltaïques des cellules [37,48]. Les propriétés optiques et électriques de l'absorbeur doivent permettre de maximiser l'absorption du spectre solaire et favoriser la séparation des paires électron-trou en limitant leur recombinaison dans la couche et aux interfaces. La suite de cette partie décrit les effets principaux de la composition de l'absorbeur sur les caractéristiques électriques des cellules. L'approche couramment adoptée pour l'étude du CIGS consiste à s'appuyer sur les résultats concernant le composé CuInSe_2 , nombreux dans la littérature, puis à décrire l'influence de l'incorporation du Ga dans ce composé.

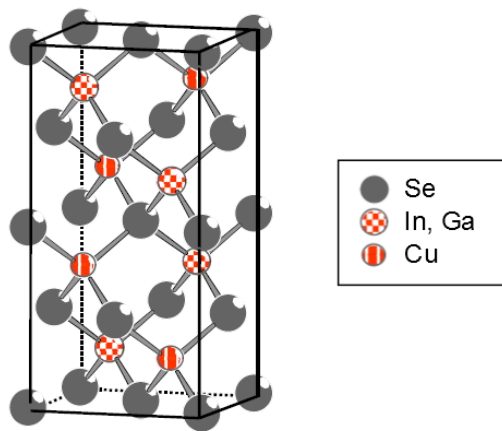


Figure 2.9 – Maille cristalline de la phase chalcogénide de l'alliage Cu(In,Ga)Se_2 [75].

Taux de Cu

L'ajustement du taux de Cu est l'un des points clés qui ont permis d'augmenter significativement les performances des cellules. La teneur de la couche en Cu est donnée par le rapport des concentrations atomiques $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$, noté Cu/III . Le diagramme de phases ternaire du système Cu–In–Se (figure 2.10) montre que les phases CIS se situent sur la ligne qui relie le Cu_2Se et l' In_2Se_3 . Dans la plupart des procédés de dépôt du CIGS, le Se est apporté en excès afin d'éviter la formation de lacunes de Se (V_{Se}), qui sont des défauts donneurs [76]. Le paramètre qui doit être ajusté pour obtenir le matériau souhaité est donc le rapport Cu/III . Ce rapport vaut 1 pour du CIGS stœchiométrique, cependant la valeur visée est inférieure (0,8 - 0,9) [65, 66, 77] pour les raisons suivantes : (1) un taux de Cu/III inférieur à 1 favorise la formation de lacunes de Cu (V_{Cu}), qui sont des défauts accepteurs de faible énergie de formation. Ce sont les principaux responsables

du dopage de type p du CIGS [41]. (2) ceci permet de limiter la formation de phases métalliques de type Cu_{2-y}Se qui se forment quand la composition est riche en Cu. Ces composés créent des court-circuits qui entraînent une diminution de R_{SH} et donc une chute du FF , c'est pourquoi ils sont parfois éliminés à l'aide d'une solution de KCN [78]. (3) enfin, des calculs *ab-initio* ont montré que, pour les concentrations les plus faibles en Cu, les lacunes de Cu s'associent facilement à des défauts d'antisite In_{Cu} pour former des complexes neutres du type $\{2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}\}$ [79, 80]. La répétition périodique de ces complexes dans la structure cristalline est à l'origine de phases appelées ODC (pour *Ordered Defect Compounds*), décrites par la structure chalcopyrite mais contenant intrinsèquement des défauts. Ces phases, représentées en rouge sur la figure 2.10, sont présentes à la surface de l'absorbeur, la région généralement la plus pauvre en Cu de la couche. Elles ont une conductivité de type n, ce qui entraîne un décalage de la jonction p-n dans l'absorbeur connu pour diminuer les recombinaisons à l'interface CIGS-CdS [81]. Enfin, il a été montré que la présence de phases ODC entraînait un élargissement du gap de l'absorbeur en abaissant l'énergie maximum de la bande de valence, ce qui contribue aussi à diminuer les recombinaisons à l'interface CIGS-CdS [82].

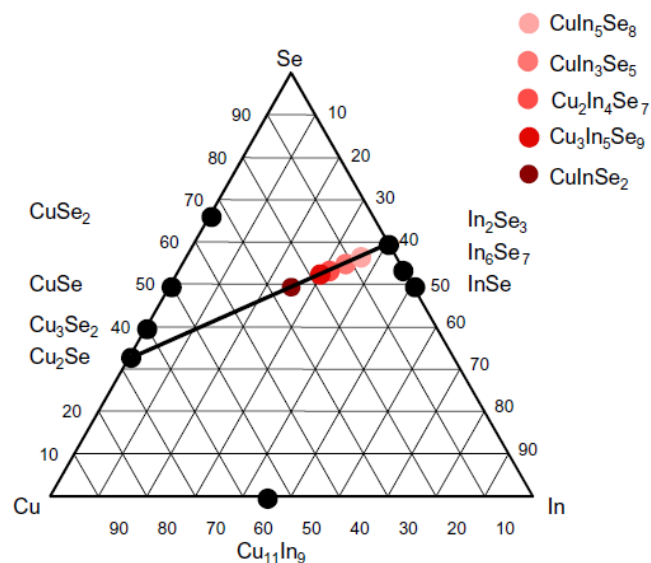


Figure 2.10 – Diagramme de phases du système ternaire Cu – In – Se [75].

Concentration en Ga

Le deuxième paramètre clé est l'incorporation du gallium dans le matériau et le contrôle de son profil de concentration sur l'épaisseur de la couche. La substitution d'atomes d'In par des atomes de Ga est bénéfique notamment parce que : (1) elle

augmente le gap du matériau en élevant la valeur du niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction, ce qui augmente le V_{OC} des cellules en diminuant la recombinaison des charges et (2) elle favorise le dopage p du matériau en augmentant l'énergie de formation de défauts donneurs [83, 84]. Selon la valeur du rapport Ga/III, le gap peut prendre des valeurs comprises entre 1,04 et 1,68 eV, qui correspondent respectivement au gap du CuInSe_2 et du CuGaSe_2 . Le gap du CIGS est relié à $x = \text{Ga/III}$ par la relation empirique suivante [37] :

$$E_g(x) = 1,68 x + 1,04 (1 - x) - 0,2 x (1 - x) \quad (2.13)$$

Cette propriété offre la possibilité d'ajuster le gap du matériau sur une gamme de valeurs qui comprend le gap théorique optimal de 1,34 eV prédit par Shockley et Queisser [67]. En pratique, les meilleures performances ont été obtenues avec un gap compris entre 1,1 et 1,2 eV, ce qui correspond à $\text{Ga/III} \approx 0,3$ [85].

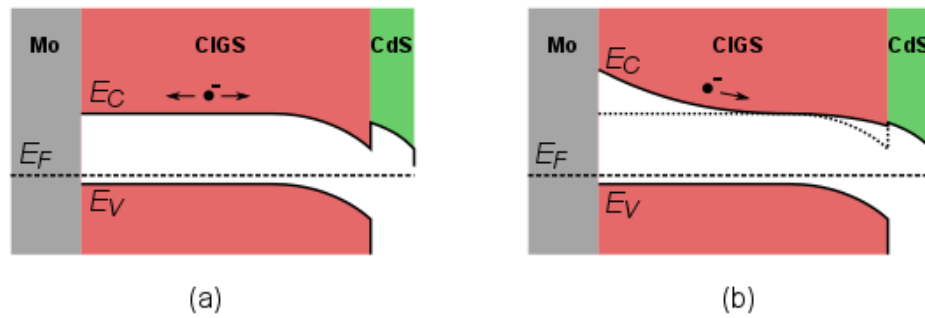


Figure 2.11 – Diagramme de bandes d'énergie de la structure Mo/CIGS/CdS non polarisée pour (a) un profil de concentration en Ga constant et (b) pour un profil à double gradient de concentration, c'est-à-dire avec une élévation de la concentration en Ga près du contact arrière et près du CdS.

En adaptant les procédés de dépôt du CIGS, il est possible de contrôler la concentration du Ga (et donc le gap du matériau) sur l'épaisseur de la couche. Cette possibilité est exploitée pour limiter la recombinaison des porteurs dans le CIGS, du côté du contact arrière et du côté de la couche tampon indépendamment. Les recombinaisons du côté du contact arrière limitent les performances lorsque la longueur de diffusion des porteurs est supérieure à l'épaisseur de la couche. En augmentant le gap du CIGS près du contact arrière, la probabilité de recombinaison des porteurs est diminuée, ce qui se traduit par une augmentation du V_{OC} [30, 86]. De plus, un champ électrique interne qui favorise le transport des électrons vers la jonction se crée. La collecte des porteurs est donc améliorée, ce qui se traduit par une hausse du J_{SC} [44, 87, 88].

Il peut également être bénéfique d'élever le gap du CIGS à sa surface afin d'améliorer l'alignement des bandes d'énergies à l'interface CIGS-CdS et diminuer le taux de recombinaisons dans la ZCE [44,88]. Cependant, ceci crée cette fois un champ électrique qui s'oppose à la séparation des charges. Un compromis doit donc être fait pour optimiser le V_{OC} sans que cela soit néfaste pour le J_{SC} . La figure 2.11(b) illustre le profil du gap à double gradient, c'est-à-dire correspondant à un CIGS riche en gallium à la fois en surface et près du contact arrière. C'est le plus souvent ce profil qui est utilisé pour cumuler les effets bénéfiques de chacun des gradients. Les valeurs moyennes et profils de concentration en Ga dans des cellules CIGS à hauts rendements sont reportés dans [65,66,77].

Effets du sodium et du potassium

Le développement des cellules CIGS a rapidement progressé lorsque les effets bénéfiques du sodium sur les propriétés structurales et électriques du CIGS ont été mis en évidence. Historiquement [89], ces effets ont été observés lors de l'utilisation de substrats en verre sodocalcique, composé à hauteur de 14 % massique de Na_2O . Le sodium était alors apporté par diffusion d'ions Na^+ depuis le substrat à travers le Mo lors de la croissance du CIGS à température élevée. La quantité de sodium apportée de cette manière est de l'ordre de 0,1% atomique, ce qui correspond à la concentration souhaitée pour obtenir les meilleures performances. C'est en partie ce qui justifie l'utilisation courante de verre sodocalcique comme substrat encore aujourd'hui.

L'apport de sodium dans le CIGS permet d'améliorer principalement le V_{OC} des cellules à partir de différents mécanismes. En diffusant dans les joints de grains, le Na réagit avec le Se pour former des composés NaSe_x qui favorisent l'incorporation du Se dans la couche et diminue ainsi la formation de lacunes V_{Se} , qui sont des défauts donneurs [90]. Le Na participe également à la neutralisation des lacunes V_{Se} en favorisant la formation d'antisites O_{Se} grâce à un effet catalytique sur le dioxygène [91]. Il a également été montré que le Na pouvait créer des antisites $\text{Na}_{\text{In,Ga}}$. Ce sont des défauts accepteurs qui participent donc au dopage p du CIGS [92]. Enfin, il a été proposé que le Na limite la formation d'antisites In_{Cu} et Ga_{Cu} en occupant préférentiellement les lacunes de Cu [93]. Le sodium a également une influence sur la morphologie de la couche. En faible concentration, il semble entraîner une augmentation de la taille des grains. Cependant, au-delà d'un certain seuil, l'excès de Na conduit à une diminution de la taille des grains et à la délamination du CIGS [94–96]. Plusieurs travaux ont également attribué au Na une baisse de l'inter-diffusion de l'In et du Ga pouvant modifier le profil de concentration en Ga [35,36,94,97,98], ou encore une orientation cristalline préférentielle

(112) du CIGS [93,99,100] bénéfique pour les propriétés électriques de l'absorbeur [101].

Le verre sodocalcique est toujours largement utilisé comme substrat, cependant plusieurs sources alternatives de sodium ont été développées (évaporation de NaF, contact arrière contenant Na...) afin de mieux contrôler la quantité de sodium incorporée et d'assurer l'apport de sodium également lorsque le substrat n'en contient pas. Cette problématique est donc au cœur du développement de cellules sur substrats flexibles, qui pour la plupart ne contiennent pas de sodium.

Des études récentes ont montré que l'incorporation de potassium était également bénéfique pour les cellules, selon la façon de l'incorporer au CIGS. Lorsque le potassium est présent pendant la croissance de la couche, il peut entraîner une baisse de l'interdiffusion du Ga et de l'In, conduisant à un gradient de Ga plus prononcé [102, 103]. La méthode d'incorporation du potassium qui semble la plus bénéfique est la diffusion après la croissance du CIGS (par *Post Deposition Traitment*, PDT). Cette méthode a permis d'obtenir les premiers rendements de conversion supérieurs à 20 %, qui plus est sur substrat en polyimide [104]. Il a été montré que l'apport de potassium par PDT pouvait conduire à un appauvrissement de la surface en Cu et en Ga, propice à la diffusion de Cd dans la surface du CIGS et à la formation d'antisites donneurs de type Cd_{Cu} pendant le dépôt de la couche tampon en CdS en bain chimique [104, 105]. Ce phénomène participe à l'inversion de la surface du CIGS en type n, ce qui améliore la qualité de l'hétérojonction et permet d'augmenter le J_{SC} des cellules en diminuant l'épaisseur de CdS, et ce sans baisse de V_{OC} , comme observé en l'absence de potassium. D'après Laemmle *et al.* [106], le potassium passive les joints de grains du CIGS et contribue au dopage p du CIGS, conduisant à une amélioration du V_{OC} et du FF des cellules. Enfin, Jackson *et al.* ont montré que l'incorporation de potassium par PDT permettait d'éviter la saturation du V_{OC} , observée habituellement lorsque la concentration en Ga est élevée [25]. Ceci offre la possibilité d'améliorer le rendement et la tension de sortie des cellules en augmentant le gap du CIGS.

2.2 Cellules CIGS sur substrats flexibles

Le développement de la technologie CIGS sur substrats flexibles permet d'envisager l'utilisation du PV pour de nouvelles applications et contribue à la baisse des coûts de production des modules grâce aux procédés de fabrication en roll-to-roll. Les substrats flexibles les plus couramment employés sont les feuillets métalliques (principalement en acier inoxydable, Al ou en Ti), le polyimide ou encore les feuilles de céramique (zircon). Les meilleures performances obtenues sur les différents substrats flexibles sont reportées

dans le tableau 2.1. On constate que les rendements sont systématiquement inférieurs au rendement record obtenu sur verre sodocalcique. Cela s'explique par différentes difficultés associées à chaque type de substrat. Dans cette partie sont abordées les limites d'utilisations associées aux différents substrats flexibles (2.2.1), les techniques alternatives d'apport du Na (2.2.2), le comportement des cellules photovoltaïques lors de flexions mécaniques (2.2.3) et enfin l'encapsulation des cellules et modules flexibles (2.2.4).

Tableau 2.1 – *Épaisseur, température maximale d'utilisation (T_{max}) et CTE des principaux substrats flexibles et du verre sodocalcique, ainsi que le record de rendement (η) de cellule obtenu avec chacun d'eux.*

Substrat	Épaisseur (μm)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	CTE ($10^{-6} / \text{K}$)	η record (%)	Groupe
Verre sodocalcique	1000-3000	< 650	9,2 (0-300 $^{\circ}\text{C}$) [107]	22,3 %	Solar Frontier [108]
Polyimide (Upilex®-S)	12,5-75	< 500	12 - 22 (20-200 $^{\circ}\text{C}$) [109]	20,4 %	EMPA [104]
Acier inox. ferritique	25-200	< 1300	9,3 - 12 (20-100 $^{\circ}\text{C}$) [110]	17,7 %	EMPA [111]
Ti	25-100	< 1500	8,4 - 8,6 (20-100 $^{\circ}\text{C}$) [110]	17,9 %	Université Aoyama Gakuin [112]
Al	100	< 600	23 (20-100 $^{\circ}\text{C}$) [110]	17,1 %	Nanosolar [113]
Zircone (E-Strate®)	50-300	1200	8,2 - 10,7 (20-1000 $^{\circ}\text{C}$) [114]	17,7 %	AIST [115]

2.2.1 Substrats flexibles et limites d'utilisation

Les critères à prendre en compte lors du choix des substrats flexibles sont détaillés dans [16, 17, 116]. Ils peuvent être résumés ainsi : le substrat doit supporter des températures suffisamment élevées pour permettre la croissance du CIGS (plus de 550 $^{\circ}\text{C}$ idéalement pour les procédés standards), son coefficient de dilatation thermique (CTE, *Coefficient of Thermal Expansion*) doit être suffisamment proche de celui du CIGS ($\sim 9 \times 10^{-6} / \text{K}$), il doit supporter la mise sous vide, constituer une barrière à l'humidité, ne pas contenir d'impuretés néfastes pour le CIGS, sa rugosité doit être suffisamment faible pour permettre le dépôt des couches minces sans défaut de croissance, il doit être léger et peu coûteux. Les principales propriétés des substrats utilisés sont regroupées dans le tableau 2.1. Ils ne remplissent généralement pas l'ensemble de ces critères simultanément, c'est pourquoi les procédés de fabrication doivent être adaptés.

Température maximale

La température est un facteur limitant essentiellement pour les substrats en polyimide, qui sont incompatibles avec des procédés à plus de 450-500 °C. Le dépôt de CIGS à ces températures a pour conséquences une diminution de la taille de grain et une diminution de l'interdiffusion des éléments de la couche, conduisant à une modification du profil de Ga [97, 117, 118]. Les propriétés électroniques du CIGS peuvent également être altérées, provoquant une baisse de V_{OC} et du FF [119–121]. Le dépôt de CIGS à basse température a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis à l'EMPA d'atteindre le rendement record de 20,4 % pour une cellule fabriquée sur polyimide, notamment grâce à une adaptation du profil de Ga [122, 123].

La sensibilité du polyimide aux températures élevées peut également soulever des difficultés lors de l'interconnexion monolithiques des cellules par gravure laser [16]. Les gravures doivent être très sélectives pour éviter d'endommager le substrat.

Contraintes thermiques

Les contraintes thermiques résultent d'une dilatation inégale du substrat et des couches minces lors d'un changement de température. Lorsqu'une couche mince de CTE α_{CM} est déposée à la température T sur un substrat de CTE α_S , les contraintes thermiques σ_T générées dans la couche lors du retour de la structure à la température ambiante T_A sont proportionnelles la différence de CTE [124] :

$$\sigma_T = \frac{E_{CM}}{1 - \nu_{CM}} (\alpha_{CM} - \alpha_S) (T - T_A) \quad (2.14)$$

où E_{CM} et ν_{CM} sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de la couche mince. Si $\alpha_S < \alpha_{CM}$, alors σ_T est positif, ce qui correspond à des contraintes en tension dans la couche mince. Au contraire, si $\alpha_S > \alpha_{CM}$, σ_T est négatif et la couche mince est contrainte en compression. Si elles sont importantes, les contraintes thermiques peuvent entraîner la délamination et la fissuration des couches minces.

Pour minimiser ces contraintes lors de procédés à température élevée, comme le dépôt de CIGS, il est donc nécessaire de minimiser les écarts entre les CTE des différents matériaux de la structure. Outre son rôle de source de sodium, le verre sodocalcique a l'avantage d'avoir un CTE proche de celui du CIGS, ce qui présente un intérêt supplémentaire par rapport aux verres borosilicates, dont le CTE est de l'ordre de 3×10^{-6} /K. Dans le cas de substrats flexibles, les contraintes thermiques provoquent un enroulement de la structure sur elle-même, ce qui peut complexifier les étapes suivantes en particulier lors des gravures pour l'interconnexion monolithique des cellules, où

une grande précision est requise. D'après le tableau 2.1, les contraintes thermiques concernent principalement les substrats en Al et en polyimide, même si dans ce dernier cas l'utilisation de procédés à basse température diminue les contraintes.

Rugosité

L'utilisation de substrats rugueux entraîne une multiplication des sites de nucléation qui peuvent être à l'origine de défauts de croissance lors du dépôt des couches minces. Ces défauts peuvent se manifester par la formation d'excroissances sur le contact arrière pouvant provoquer des court-circuits localisés entre les deux électrodes et une baisse des performances des cellules [17, 125, 126].

Les performances limitées dues à la rugosité concernent essentiellement les substrats métalliques et en céramique. Leur rugosité est variable et dépend de leurs procédés d'élaboration. Dans le cas des métaux, la rugosité de surface peut être diminuée par polissage pour atteindre une valeur inférieure 50 nm [127]. La rugosité des céramiques est liée à la taille des poudres utilisées lors de leur fabrication par frittage. Une rugosité de l'ordre de 20 nm est atteignable [128] mais augmente significativement le coût de fabrication.

Diffusion d'impuretés

Lors du dépôt de CIGS à température élevée, des éléments contenus dans le substrat peuvent diffuser dans le CIGS à travers le contact arrière. C'est le cas du sodium, présent dans les substrats en verre sodocalcique, et dont on a vu les effets bénéfiques. Les substrats métalliques, au contraire, peuvent apporter des éléments néfastes pour les propriétés électroniques du CIGS comme le Fe, le Mn, le Ni ou le Cr. La présence de ces éléments dans l'absorbeur génère des niveaux électroniques profonds qui agissent comme des centres recombinants, provoquant une perte de V_{OC} [111, 129, 130]. Ce phénomène s'observe en particulier avec les substrats en acier, composés en grande partie de Fe.

Pour limiter la contamination du CIGS par des impuretés, une barrière de diffusion est généralement déposée sur le substrat. Les barrières utilisées sont de différentes natures et peuvent être métalliques ou isolantes. Les barrières métalliques sont en Cr [131], en Ti [132], en TiN [133] ou encore en Mo, en adaptant les propriétés du contact arrière [134, 135]. Elles peuvent être déposées par pulvérisation cathodique ou par évaporation. Les barrières isolantes sont en Al_2O_3 [136], en SiO_x [137] ou en SiN_x [36, 138]. Elles sont déposées par pulvérisation cathodique RF, par PE-CVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) ou encore par ALD (*Atomic Layer Deposition*). Les barrières isolantes ont pour avantage d'isoler électriquement la face arrière des

cellules, ce qui est nécessaire pour la réalisation de modules par interconnexion monolithique.

Les couches barrières sont utilisées avec les substrats métalliques pour bloquer les impuretés néfastes, mais elles peuvent aussi servir de barrière au sodium lors de l'utilisation de substrats en verre, de manière à contrôler l'apport de sodium par une technique alternative [139]. Les techniques d'incorporation du sodium sont décrites dans la partie suivante.

2.2.2 Incorporation de sodium

Lorsque le sodium n'est pas apporté depuis le substrat, il est nécessaire de l'apporter autrement et dans des proportions contrôlées pour atteindre des rendements de conversion élevés. Différentes techniques sont utilisées dans ce but.

Le Na peut être apporté depuis une couche de précurseurs, dont l'épaisseur contrôle la quantité de Na apportée. Cette couche peut être déposée directement sur le substrat. Dans ce cas le sodium diffuse à travers le contact arrière lors de la croissance du CIGS, de la même façon qu'avec un substrat en verre sodocalcique. Ishizuka *et al.* ont montré l'efficacité de cette technique en utilisant une couche de verre sodocalcique déposée par pulvérisation RF [98]. Le sodium peut être apporté depuis une couche de NaF déposée cette fois sur le contact arrière, par évaporation thermique [99, 140]. Cette technique permet un apport efficace du Na mais peut conduire à une diminution de la taille de grains du CIGS et à une modification de son orientation cristalline (par rapport au cas où le CIGS est est déposé directement sur le Mo) [94]. Enfin, la couche de précurseur peut être déposée sur le CIGS. Le sodium est alors incorporé dans la couche par un recuit postérieur au dépôt de CIGS (*Post Deposition Traitement*, PDT). Cette technique a permis d'obtenir des rendements élevés et est également utilisée pour l'incorporation de potassium dans le CIGS [42, 141].

Dans le cas où le CIGS est déposé par co-évaporation des éléments, le Na peut être incorporé pendant la croissance de la couche, par évaporation de NaF [42, 94].

Pour finir, le sodium peut être incorporé depuis le contact arrière, en utilisant une couche de Mo dopée au sodium (Mo:Na). Pour incorporer le sodium dans le contact arrière, déposé par pulvérisation DC, une cible de Mo contenant du sodium sous la forme de molybdate de sodium (Na_2MoO_4) est utilisée. Cette technique récente est utilisée par plusieurs groupes et a permis d'obtenir des gains de rendements significatifs [35, 36].

2.2.3 Comportement des cellules en flexion

Les sollicitations mécaniques induisent des contraintes dans les dispositifs flexibles qui peuvent être à l'origine d'une dégradation des propriétés (électriques, mécaniques...) recherchées. Il est donc nécessaire de caractériser le comportement en flexion des dispositifs pour connaître leurs limites d'utilisation, par exemple en déterminant un rayon de courbure critique. De nombreuses études sur la dégradation de couches minces sous l'effet de contraintes mécaniques ont été reportées dans le domaine de l'électronique flexible [142–145]. Ces études montrent que la déformation (ou *strain*, ε) d'une couche mince sous l'effet de contraintes (en tension ou en compression) peut entraîner la formation de fissures et la délamination des couches. Les fissures apparaissent à partir d'une déformation critique ε_c et la densité linéique de fissures (ρ) dans la direction de la contrainte appliquée augmente avec ε . ε_c et la courbe $\rho(\varepsilon)$ dépendent des propriétés des couches telles que la microstructure [144, 146], l'épaisseur [146], l'adhésion sur le substrat [147] ou encore les contraintes résiduelles [148, 149]. Ces propriétés dépendent des conditions de dépôt des couches, qui peuvent donc être adaptées pour améliorer le comportement mécanique des couches. Par exemple, la figure 2.12 montre l'influence de la température de dépôt de couches minces photovoltaïques de PbS déposées sur des substrats en polytéréphtalate d'éthylène (PET) sur la courbe $\rho(\varepsilon)$. On constate que le seuil de fissuration ε_c passe de 0,7 à 1,1 % lorsque la température de dépôt passe de 90 à 50°C, ce qui traduit une amélioration de la résistance mécanique des couches.

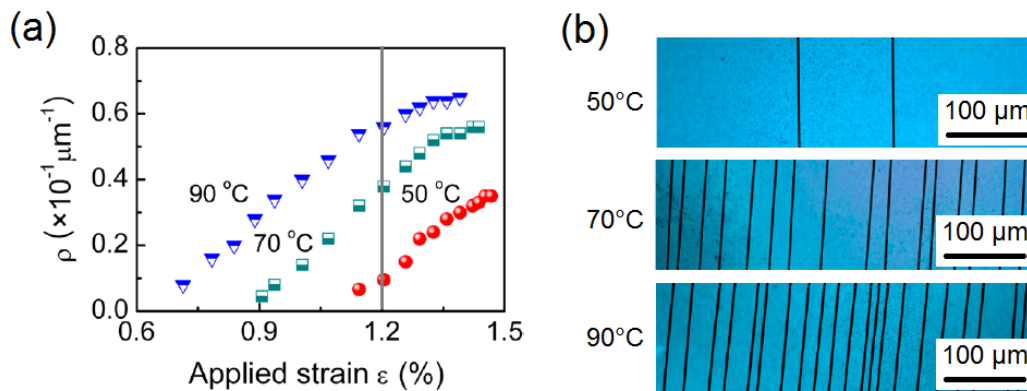


Figure 2.12 – (a) Exemple de courbes d'évolution de la densité linéique de fissures (ρ) en fonction de la déformation relative (ε) de couches minces de PbS déposées à 90°C, 70°C et 50°C sur substrat en PET. (b) Mêmes échantillons observés au microscope optique à $\varepsilon = 1,20\%$ (trait vertical sur la figure (a)), montrant les fissures générées dans le PbS. Les couches sont contraintes en tension par flexion [150].

Dans le domaine du photovoltaïque en couches minces, des travaux récents montrent l'influence de flexions répétées sur les performances de cellules fabriquées sur des substrats en polymère (cellules de Grätzel [151], à base de PbS [150], de perovskite [152, 153] ou de a-Si:H [154]). Pour les conditions les plus agressives (rayon de courbure de l'ordre du cm et nombre de flexions supérieur à 1000), une baisse significative du rendement des cellules est parfois observée. Cette dégradation est généralement associée à une baisse du FF et du J_{SC} et à une augmentation de la résistance série qui s'explique par la formation de fissures dans une ou plusieurs couches [150] et parfois par un phénomène de délamination des couches aux interfaces [151].

Dans d'autres travaux, des tests de flexion sont effectués sur des cellules fabriquées sur des substrats en verre ultra-fin. Dans [155], des cellules à base de CdTe sont fixées sur un cylindre de manière à leur appliquer une contrainte en compression (courbure concave) ou en tension (courbure convexe), avec un rayon de courbure minimum de 3,9 cm en compression et de 5,7 cm en tension. Les cellules sont maintenues en position courbée pendant 24 h puis sont remises à plat. Pour les deux sens de flexion, le V_{OC} diminue en position courbée tandis que le J_{SC} et le FF augmentent légèrement, entraînant une augmentation relative de 2 à 5 % du rendement. Après remise à plat, les paramètres sont proches de leurs valeurs initiales. Dans [156], les performances de cellules à base de CZTS sont mesurées avant flexion et en position courbée après fixation sur un cylindre de rayon 5 cm (cellules contraintes en tension). Une diminution relative de 22 % du rendement des cellules est observée en raison d'une diminution du V_{OC} , du J_{SC} et du FF (liée à une augmentation de R_S et une baisse de R_{SH}). Les hypothèses émises pour expliquer l'augmentation de R_S sont la fissuration du contact avant en ITO et une dégradation de l'interface entre le contact arrière et l'absorbeur. La baisse de R_{SH} est attribuée à la formation de courts-circuits lors de la flexion. Dans [157], les performances de cellules à base de polymères sont mesurées au cours de 400 cycles de flexion avec un rayon de courbure minimum de 3 cm. Une dégradation relative de 6 % du rendement est observée après 400 cycles, principalement en raison d'une baisse de FF . Enfin, dans [158], 200 cycles de flexion sont appliqués avec un rayon de courbure minimum de 4 cm à des cellules à base de perovskite (contraintes en tension). La dégradation relative du rendement est inférieure à 4 % après les 200 cycles. Pour l'ensemble des travaux cités dans ce paragraphe, seules des mesures $J - V$ sous illumination ont été effectuées pour étudier le comportement des cellules en flexion. Pour expliquer les dégradations observées, des hypothèses sont émises (fissuration des couches, délamination...) mais elles ne sont confirmées par aucune étude complémentaire.

A ce jour peu d'études ont été reportées sur le comportement en flexion des cellules à base de CIGS. Des travaux de l'EMPA [122] concernant des cellules CIGS sur substrats

en polyimide montrent une dégradation relative de 4 % du rendement après 1000 cycles de flexion avec un rayon de courbure minimum de 2 cm. Cette dégradation est attribuée à une augmentation de la résistance série des cellules en raison d'une dégradation des électrodes. Ces résultats montrent le haut potentiel de la technologie CIGS pour les applications flexibles, cependant un manque d'information est constaté sur ce sujet. Des travaux sont nécessaires afin de comprendre comment le comportement en flexion des cellules (et des modules) est influencé par les conditions de dépôt de chaque couche, l'épaisseur et la nature du substrat ou encore par l'encapsulation.

2.2.4 Encapsulation

Des tests de vieillissement accéléré en chaleur humide de modules CIGS mal ou non-encapsulés ont montré une dégradation des performances principalement liée à une diminution du FF et du V_{OC} [159–161]. Cette dégradation s'explique principalement par une augmentation de la résistance du $ZnO:Al$ et par l'oxydation du contact arrière en Mo sous l'effet de l'humidité. Une encapsulation efficace des modules est donc nécessaire. (Une synthèse complète sur les mécanismes de dégradation des modules CIGS est donnée dans [162].) L'encapsulation des modules a pour but d'assurer la protection des cellules contre les facteurs extérieurs (humidité, oxygène, chocs...) pour garantir la stabilité de leurs performances. Elle doit notamment permettre aux modules de satisfaire la norme 61646 fixée par la Commission Electrotechnique Internationale (CEI ou IEC en anglais), autorisant une dégradation maximum relative de 8 % du rendement de conversion après une série de tests comprenant 1000 h d'exposition en chaleur humide (85 °C avec 85 % d'humidité relative).

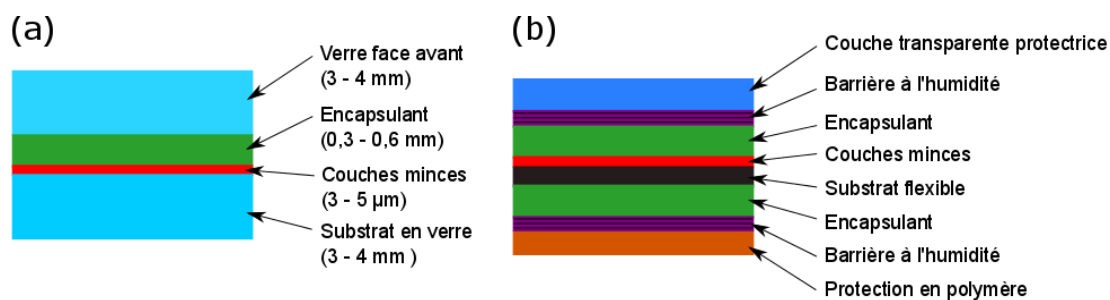


Figure 2.13 – (a) Structure typique d'un module CIGS rigide bi-verre. (b) Exemple de structure de module CIGS flexible (d'après [163]).

Les matériaux utilisés pour l'encapsulation doivent protéger les modules contre l'humidité et les contaminations extérieures, tout en ayant une transmission optique

élevée. Pour les modules rigides, l'encapsulation bi-verre est généralement adoptée : une plaque de verre de transmission optique élevée (de faible teneur en fer) est laminée en face avant des cellules avec une résine transparente appelée l'*encapsulant*, généralement en éthylène-acétate de vinyle (EVA) ou en poly(butylal de vinyle) (PVB) (figure 2.13(a)) [10, 159]. Un joint étanche est ajouté sur le pourtour de la structure pour empêcher l'infiltration d'eau et de polluants par la tranche. Notons que l'EVA peut se décomposer sous l'effet de l'humidité et du rayonnement UV pour former de l'acide acétique, connu pour corroder le Mo et dégrader la conductivité du ZnO:Al [10, 159, 164], ce qui rend d'autant plus importante la protection contre l'humidité. L'encapsulation bi-verre donne des résultats satisfaisants et permet à la plupart des fournisseurs de garantir un maintien de 80 % du rendement initial des modules après 20 ans d'utilisation en conditions réelles [162, 165]. Cependant l'encapsulation bi-verre ne peut pas être appliquée aux modules flexibles. Les solutions employées pour conserver la flexibilité mécanique consistent à couvrir les faces avant et arrière des modules avec des revêtements alternant des couches en polymère et des barrières inorganiques en SiO_x ou en AlO_x , déposées par ALD pour être parfaitement imperméables à l'humidité [166–168]. Un exemple de structure de module flexible est présenté en figure 2.13(b). De telles structures peuvent constituer une protection efficace contre l'humidité mais leur réalisation est à ce jour longue et coûteuse [16]. Des matériaux encapsulants flexibles et bas coûts doivent encore être développés.

2.3 Le verre ultra-fin : un substrat alternatif

Le verre ultra-fin, aussi appelé « verre flexible », désigne des feuilles de verre dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 μm ou moins. Des feuilles de verre aussi fines et flexibles peuvent être obtenues par des procédés de coulage adaptés et sont trempés par échange d'ions en bain chimique [169]. Cette dernière étape consiste à remplacer des petits ions (comme Na^+) par des ions plus gros (comme K^+) à la surface du verre de manière à introduire intentionnellement des contraintes en compression, ce qui permet de diminuer les contraintes en tension générées lors de la flexion du verre, responsables de sa rupture. Le verre peut ainsi gagner en flexibilité et atteindre des rayons de courbure de l'ordre du centimètre (figure 2.14(a,b)).

Par rapport aux autres substrats flexibles (métaux, polymères), le verre ultra-fin offre une nouvelle combinaison de limites et d'avantages qui peut être préférée pour certaines applications. Il est par exemple utilisé comme substrat pour les dispositifs OLED [176, 177] et son utilisation est répandue au niveau industriel dans le secteur des écrans et des smartphones (figure 2.14(c)). En revanche, ses propriétés sont encore peu exploitées dans le domaine du PV. Il permet pourtant de bénéficier des avantages

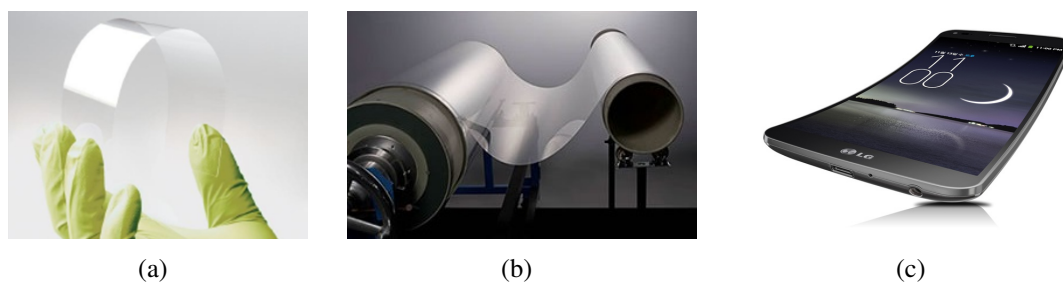


Figure 2.14 – Démonstration des possibilités du verre ultra-fin. (a) verre Willow de 110 μm d'épaisseur de Corning, (b) verre SPOOL de 100 m de long et 50 μm d'épaisseur fourni en rouleau par AGC et (c) smartphone incurvé utilisant la technologie OLED sur verre ultra-fin par LG.

du verre, c'est-à-dire sa faible rugosité, sa résistance aux températures élevées et son aptitude à protéger les cellules des contaminations extérieures et de l'humidité. De plus, contrairement aux métaux et au polyimide, le verre a une transmission optique élevée, ce qui permet de l'utiliser en face avant des cellules (en configuration superstrat ou pour l'encapsulation), ou encore comme substrat pour l'élaboration de cellules semi-transparentes ou bifaciales. L'aspect ultra-fin ajoute à cela la légèreté, nécessaire pour certaines applications, notamment spatiales et automobiles, et la possibilité de fabriquer des modules conformables.

Le tableau 2.2 regroupe les principaux exemples d'utilisation du verre ultra-fin dans le domaine du PV. Ces résultats sont tous très récents et montrent un intérêt croissant pour le verre ultra-fin dans ce domaine. Dans la plupart des cas, le verre ultra-fin est utilisé en configuration superstrat dans le but d'exploiter sa transparence élevée. Outre les présents travaux de thèse, le verre ultra-fin n'est utilisé pour la technologie CIGS que depuis 2014 par le NRL (Washington) [172, 173], qui dépose le CIGS par pulvérisation cathodique magnétron RF depuis une cible quaternaire de CIGS en chauffant simultanément le substrat jusqu'à 550 °C. Ils obtiennent un rendement de conversion de 3,5 %, ce qui est très inférieur à l'état de l'art et inférieur au rendement de 10,6 % obtenu par le même groupe avec le même procédé sur substrat en verre sodocalcique. Les raisons identifiées pour expliquer cet écart important sont le faible CTE du verre ultra-fin utilisé par rapport au CTE du CIGS (verre Willow de Corning, de CTE compris entre 3 et 5 10^{-6} /K) et l'absence de Na dans la composition du verre. Des cellules CIGS ont également été réalisées sur du verre relativement fin par l'AIST [178], mais avec une épaisseur de 250 μm celui-ci n'est pas aussi flexible et n'est pas considéré comme ultra-fin.

Outre son épaisseur, les propriétés physico-chimiques du verre ultra-fin sont variables selon les fournisseurs. Les principales références de verre ultra-fin commercialisées sont

Tableau 2.2 – Exemples d'utilisation du verre ultra-fin dans le domaine du PV.

Technologie	Épaisseur (μm)	Configuration	Rendement (%)	Groupe (année)
a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$	100	Superstrat	9,3 %	KISCO (2014) [170]
CdTe	100	Superstrat	14,1 %	NREL (2014) [155]
CdTe	100	Superstrat	10,2 %	CSER (2014) [171]
CdTe	50	Superstrat	7,2 %	CSER (2014) [171]
CZTS	100	Substrat	3,1 %	SUNY (2014) [156]
CIGS	100	Substrat	3,5 %	NRL (2014) [172, 173]
CIGS	150	Substrat	Non communiqué	ARCI/Corning (2015) [174]
Perovskite	50	Superstrat	13,1 %	Hong Kong UST (2015) [158]
OPV	140	Superstrat	6,4 %	ICFO (2015) [157]
DSSC	100	Superstrat	4,5 %	UCD (2015) [175]

données dans le tableau 2.3, ainsi que les propriétés les plus pertinentes pour juger de leur compatibilité en tant que substrats pour la technologie CIGS (épaisseur, nature, CTE, température de recuit (T_a) et température de transition vitreuse (T_g)). T_a et T_g sont définies comme les températures pour lesquelles la viscosité du verre vaut respectivement $10^{13,4}$ P et $10^{7,6}$ P [107]. A T_a , le verre est encore dur mais ses contraintes internes se relaxent en quelques minutes. A T_g , le verre est suffisamment mou pour se déformer sous son propre poids. On constate que le verre D263T de Schott possède le CTE le plus élevé et le plus proche de celui du CIGS. Sa température de recuit est la plus faible (557 °C) et correspond approximativement à la température maximale atteinte typiquement par le substrat pendant le dépôt de CIGS. Les autres verres ont des T_a plus élevées mais des CTE faibles.

Tableau 2.3 – Comparaison des principaux verre ultra-fins commercialisés (caractéristiques données par les fournisseurs).

Référence	Epaisseur (μm)	Nature	CTE ($10^{-6}/\text{K}$)	T _a (°C)	T _g (°C)
D263T (Schott)	30 à 110	Borosilicate	7,2 (20-300 °C)	557	736
AF32 (Schott)	30 à 110	Alkali-free aluminoborosilicate	3,2 (20-300 °C)	728	969
Willow (Corning)	100 à 200	Alkali-free borosilicate	3 - 5 (0-300 °C)	700 - 750	-
G-Leaf (NEG)	50 à 200	Alkali-free	3,8 (30-380 °C)	705	940
Spool (AGC)	100 à 200	Alkali-free	3,8 (50-350 °C)	720	950

2.4 Conclusion et objectifs de la thèse

Après une présentation de la technologie CIGS, ce chapitre a permis de mettre en évidence les problématiques associées au choix du substrat. Pour la fabrication de cellules et modules rigides, le verre apparaît comme une évidence en raison de ses propriétés particulièrement adaptées. En revanche, l'utilisation de substrats flexibles soulève des difficultés de natures différentes selon les matériaux (température d'utilisation limitée, CTE différent de celui du CIGS, rugosité, diffusion d'impuretés, absence de sodium) et impliquent une adaptation des procédés par rapport aux procédés développés sur verre sodocalcique. De plus, les solutions d'encapsulation des modules flexibles sont coûteuses et ne permettent pas d'atteindre les performances obtenues avec du verre, classiquement utilisé pour l'encapsulation des modules rigides.

L'objectif des travaux décrits par la suite est d'étudier les avantages et les limites du verre ultra-fin en tant que substrat pour l'élaboration de cellules CIGS conformables. Comme expliqué précédemment, ces substrats associent légèreté et flexibilité aux propriétés uniques du verre. Ils permettent donc potentiellement d'utiliser des procédés de fabrication identiques aux procédés standard utilisés pour les modules rigides et ouvrent de nouvelles possibilités d'intégration du photovoltaïque (semi-transparent, bifacial, conformable, courbé). De plus, le verre ultra-fin pourrait constituer une solution d'encapsulation efficace grâce à sa capacité à bloquer l'humidité et l'oxygène tout en étant flexible et hautement transparent. Toutefois, le verre ultra-fin n'est pas aussi flexible que le polyimide. Des tests de dégradation en flexion ont donc été effectués afin d'évaluer

les limites de flexibilité des cellules et de comprendre l'influence des propriétés du substrat sur le comportement des cellules lors de flexions répétées. Ce comportement est également lié aux propriétés mécaniques des couches minces, c'est pourquoi ces dernières ont été caractérisées par nanoindentation. Enfin, l'encapsulation des cellules a été prise en compte dans une étude numérique afin de comprendre son influence sur la distribution des contraintes dans la structure.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

Sommaire

3.1	Elaboration des cellules	45
3.1.1	Substrats utilisés	45
3.1.2	Couche barrière en SiN_x	47
3.1.3	Le contact arrière	47
3.1.4	L'absorbeur	49
3.1.5	La couche tampon	55
3.1.6	Couches fenêtres, grilles et délimitation des cellules	56
3.2	Techniques de caractérisation	57
3.2.1	Microstructure, composition et résistance de couche	57
3.2.2	Propriétés photovoltaïques	63
3.2.3	Flexion mécanique des cellules	66
3.2.4	Propriétés mécaniques par nanoindentation	68
3.2.5	Contraintes résiduelles par profilométrie	82

3.1 Elaboration des cellules

3.1.1 Substrats utilisés

Lors de ces travaux, les cellules CIGS sont élaborées sur verre sodocalcique rigide Goodfellow, utilisé comme substrat de référence, ainsi que sur verre ultra-fin. Comme présenté dans la partie 2.3 du chapitre précédent, le verre ultra-fin est disponible chez plusieurs fournisseurs (Corning, NEG, Schott, AGC...) avec des propriétés différentes. Pour choisir les substrats les mieux adaptés, une attention particulière a été portée à la composition chimique du verre (en particulier la concentration de Na), à son coefficient de dilatation thermique ainsi qu'à ses températures de recuit (T_a) et de transition vitreuse

Tableau 3.1 – Comparaison des propriétés du verre ultra-fin utilisé pour la thèse avec celles du verre sodocalcique Goodfellow utilisé comme substrat de référence.

Désignation	Epaisseur (mm)	Nature	[Na ₂ O] (% massique)	CTE (10 ⁻⁶ /K)	T _a (°C)	T _g (°C)
D263T, Schott	0,1	Borosilicate	6,4	7,2	557	736
Goodfellow	1,1	Sodocalcique	12,0	8,9	546	726

(T_g). Après comparaison, c'est le verre D263T de Schott qui a été retenu car il est le seul à avoir un CTE proche de celui du CIGS (compris entre 7 et 11 × 10⁻⁶ K⁻¹ [15, 16]). Ses propriétés sont comparées dans le tableau 3.1 avec celles du verre sodocalcique Goodfellow, utilisé comme substrat de référence. Il est important de noter que le verre D263T est un verre borosilicate et qu'il contient par conséquent du sodium dans des proportions plus faibles que le verre sodocalcique.

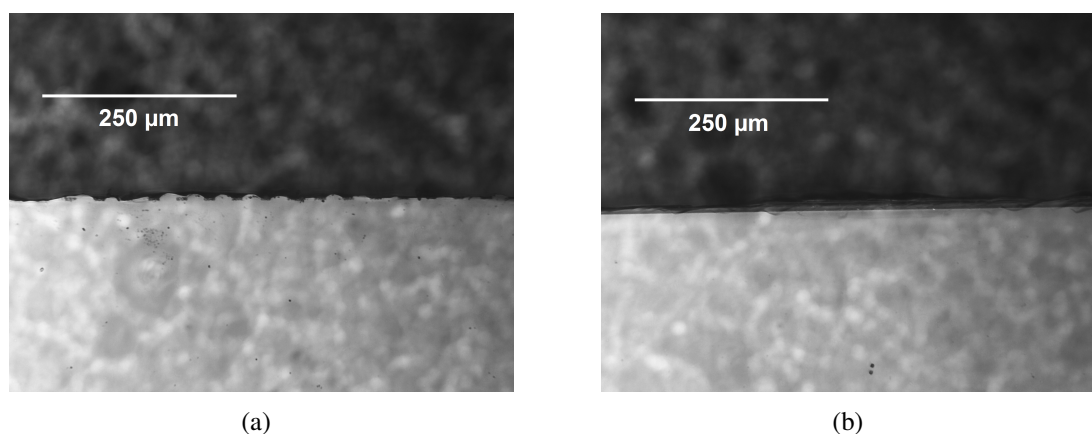


Figure 3.1 – Observation en vue de dessus par microscopie optique de la morphologie des bords du verre ultra-fin selon la technique de découpe. (a) Verre D263T (Schott) de 100 µm d'épaisseur découpé par une technique interne du fournisseur et (b) verre Willow (Corning) de 110 µm d'épaisseur découpé au laser.

Les échantillons sont réalisés sur des feuilles de verre de 100 µm d'épaisseur, découpées en carrés de 5 × 5 cm² par une technique interne du fournisseur. La découpe du verre est un point important car selon la technique utilisée, des amorces de fissures peuvent être générées, ce qui fragilise le verre. Comme le montre la figure 3.1, la découpe laser permet d'obtenir des bords de verre plus réguliers et sans amorce de fissure.

Avant de réaliser l'empilement des couches, les verres sont nettoyés avec une solution

détergente dans un bac à ultrasons. Ils sont ensuite rincés à l'eau dé-ionisée puis séchés à l'azote.

3.1.2 Couche barrière en SiN_x

Dans le cadre de notre étude sur l'influence du Na provenant du verre (partie 4.2), nous avons été amenés à utiliser une barrière de diffusion en nitrure de silicium (SiN_x). La couche barrière est déposée sur le verre par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) dans un réacteur STS 310PC. Cette technique consiste à générer un plasma à partir de gaz de précurseurs introduits dans le réacteur. Les radicaux libres formés par dissociation des molécules dans le plasma réagissent entre eux pour faire croître la couche sur le substrat. Pour déposer le SiN_x , de l'ammoniaque (NH_3) et du silane (SiH_4) dilué à 2 % dans de l'argon sont introduits dans le réacteur avec les débits respectifs de 20 sccm et 1000 sccm. La pression dans le réacteur pendant le dépôt est 1,1 Torr. Le plasma est généré en appliquant une tension électrique RF (13,56 MHz) entre la paroi supérieure du réacteur et le porte-substrat avec une puissance de 50 W. Pendant le dépôt, le substrat est porté à 300 °C pour favoriser la croissance d'une couche dense [179]. Des couches d'environ 300 nm d'épaisseur sont déposées en 20 min. La rugosité RMS (*Root Mean Square*) des couches, mesurée par microscopie à force atomique (AFM), est d'environ 2 nm, soit du même ordre que celle du verre. Leur diffractogramme de rayons X (non représenté ici) ne présente aucun pic, indiquant que le matériau déposé est amorphe.

3.1.3 Le contact arrière

Le contact arrière en Mo est déposé par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu (DC). Cette technique de dépôt consiste à appliquer une tension continue entre le substrat et une cible en Mo (la cathode) sous atmosphère d'argon à basse pression. Le champ électrique ionise l'argon, créant un plasma entre le substrat et la cible. Les ions Ar^+ sont accélérés en direction de la cible, provoquant la pulvérisation d'atomes de Mo. Ces derniers se condensent sur le substrat pour faire croître la couche. Les cibles utilisées sont équipées d'un dispositif magnétron. Ce dernier génère un champ magnétique qui localise les électrons du plasma au voisinage de la cible afin d'augmenter le taux d'ionisation de l'Ar dans cette zone. Ceci permet d'augmenter le nombre d'ions participant à la pulvérisation de la cible et ainsi d'augmenter la vitesse de dépôt. Le magnétron a également pour effet de diminuer la pression minimale d'amorçage du plasma et offre donc la possibilité de travailler à plus basse pression, ce qui est favorable au dépôt de couches denses. Les principaux paramètres qui influent sur les propriétés du dépôt sont le temps de dépôt, la densité de puissance électrique, la pression d'Ar et la distance entre le substrat et la cible. Les substrats ne sont pas intentionnellement chauffés.

Deux équipements ont été utilisés pour déposer les contacts arrière, chacun pouvant traiter des substrats carrés allant jusqu'à $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Le premier est un bâti Perkin Elmer 2400 (retrofit Plassys). Il permet d'atteindre un vide limite de l'ordre 10^{-5} mTorr grâce à une pompe cryogénique. Les substrats sont disposés *via* un sas sur un plateau tournant à environ 20 cm de l'axe de rotation avec une fréquence de 4 min^{-1} . Compte tenu du rayon de rotation, la vitesse de défilement des échantillons sous la cible est d'environ 8 cm.s^{-1} . La cible (Plansee, de pureté 3N) est circulaire et mesure 20 cm de diamètre. Dans les conditions standard de dépôt, la pression d'Ar est fixée à 3 mTorr, la densité de puissance est fixée à $2,2 \text{ W/cm}^2$ et la distance cible-substrat est fixée à 7 cm. Avec un temps de dépôt de 45 min, les couches obtenues ont une épaisseur d'environ 570 nm et une résistance de couche de $0,53 \Omega/\square$.

A partir du mois d'octobre 2015, le bâti Perkin Elmer ayant été modifié pour d'autres applications, un deuxième équipement a été utilisé pour la poursuite de nos travaux. Il s'agit d'un équipement Alliance Concept (ProCIGS) destiné à l'élaboration en ligne de cellules CIGS par voie séquentielle. Pour ces travaux de thèse, seule la chambre dédiée au dépôt de Mo a été utilisée. Dans cette chambre, une pompe cryogénique permet d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-4} mTorr . Les substrats sont disposés *via* un sas sur un plateau à mouvement rectiligne, qui effectue des allers-retours sous une cible (Plansee, de pureté 3N) rectangulaire de dimensions $12,7 \times 38,1 \text{ cm}^2$ avec une vitesse de 1 cm.s^{-1} . Dans les conditions standard de dépôt, la pression d'Ar est fixée à 3 mTorr, la densité de puissance est fixée à $2,1 \text{ W/cm}^2$ et la distance cible-substrat est fixée à 6 cm. Avec un temps de dépôt de 15 min, les dépôts obtenus ont une épaisseur d'environ 520 nm et une résistance de couche de $0,35 \Omega/\square$.

La modification des conditions de dépôt occasionnée par ce remplacement d'équipement a entraîné un changement non-intentionnel des propriétés de l'électrode arrière. La microstructure des dépôts obtenus dans chacun des bâti est comparée par microscopie électronique à balayage (MEB) en figure 3.2. Les vues en coupe montrent que dans les deux cas la structure des couches est colonnaire, avec cependant des différences de morphologie à petite échelle, peut-être liées au mode de défilement des échantillons sous la cible. D'après les vues de dessus, les grains sont plus gros et plus allongés pour les couches déposées dans le bâti Perkin Elmer. La microstructure du Mo peut influencer les propriétés du CIGS comme sa taille de grains, sa concentration en Na et son orientation cristalline [32, 180, 181]. Cependant, dans le cadre de ces travaux, les performances des cellules n'ont pas été affectées. Par la suite, l'équipement utilisé sera précisé dans chaque partie.

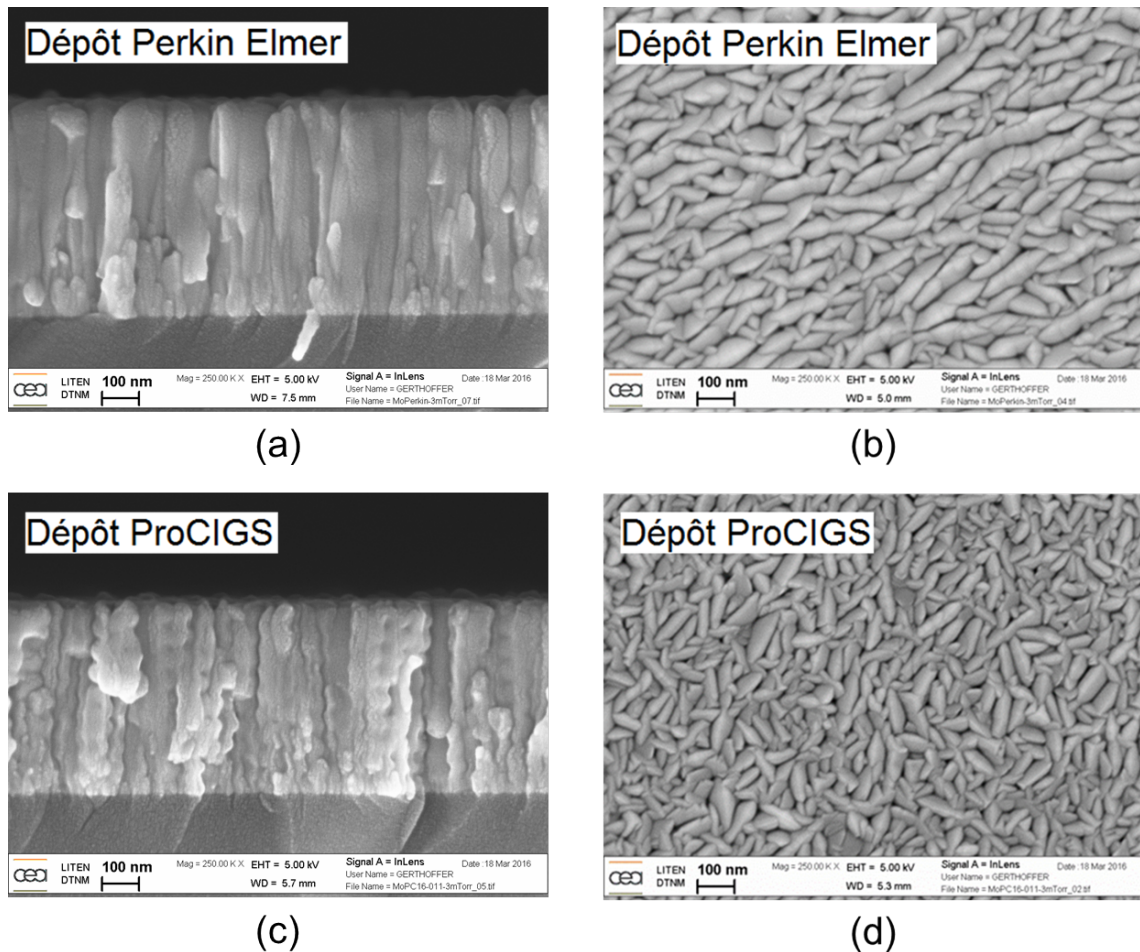


Figure 3.2 – Observation au MEB de l'électrode arrière en Mo déposée dans le bâti Perkin Elmer avec une pression d'Ar de 3 mTorr et une densité de puissance de $2,2 \text{ W/cm}^2$ ((a) vue en coupe et (b) vue de dessus) et dans le bâti Alliance Concept avec une pression d'Ar de 3 mTorr et une densité de puissance de $2,1 \text{ W/cm}^2$ ((c) vue en coupe et (d) vue de dessus).

3.1.4 L'absorbeur

L'absorbeur en CIGS est déposé par coévaporation. Le principe est d'évaporer chaque élément de la couche depuis des sources thermiques individuelles dans une enceinte sous vide secondaire. Le substrat est disposé en face des sources et est chauffé jusqu'à des températures comprises entre 550 et 600 °C pour permettre la croissance du CIGS dans la phase souhaitée.

Description du réacteur

Le bâti utilisé pour le dépôt de CIGS est un équipement Alliance Concept (EVA450), décrit en figure 3.3. Une pompe turbo-moléculaire permet d'atteindre un vide limite

d'environ $1,5 \cdot 10^{-4}$ mTorr. Les quatre éléments (Cu, In, Ga et Se) sont introduits dans quatre creusets en nitrure de bore pyrolytique (PNB) sous forme de grains de pureté 5N pour l'In, le Ga et le Se et 5N ou 4N pour le Cu selon les fournisseurs. Un taux de remplissage constant des creusets avant dépôt est assuré par pesée afin de limiter les variations de vitesse d'évaporation d'un dépôt à l'autre. Le chauffage des creusets est assuré par des sources thermiques RIBER et leur température est mesurée par un thermocouple placé sous chaque creuset. Les températures de consigne, régulées pendant le dépôt *via* une boucle d'asservissement, sont typiquement 1450 °C pour le Cu, 1120 °C pour l'In, 1350 °C pour le Ga et 280 °C pour le Se. Chaque source est équipée d'un obturateur en Ta pour permettre ou bloquer l'apport des éléments indépendamment durant les différentes étapes du dépôt. Ces obturateurs sont fermés lors des phases de changement de température des sources, durant lesquelles la vitesse d'évaporation est instable. L'échantillon est disposé sur un porte substrat fixe en quartz dépoli couvert d'un dépôt de Mo, situé à 50 cm des sources. Le substrat est chauffé en face arrière (par le dessus) à travers un hublot par un four RTP (*Rapid Thermal Process*) à lampes Annealsys. Sa température est mesurée par un thermocouple en contact avec sa face arrière et est régulée pendant le dépôt *via* une boucle d'asservissement soit sur la température mesurée soit sur la puissance du four. Notons que l'équipement ne dispose pas de sas d'introduction, ce qui limite la fréquence des dépôts et entraîne des risques de pollution de la chambre, et le porte-substrat ne dispose pas de système de rotation. Deux porte-substrats sont disponibles pour réaliser des dépôts sur des échantillons de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ou $10 \times 10 \text{ cm}^2$.

Description du procédé en 3 étapes

Le procédé le plus simple pour déposer le CIGS par coévaporation est le procédé dit *1 étape*. Il consiste à déposer les quatre éléments simultanément, avec une vitesse de dépôt constante et dans les proportions visées. D'autres procédés ont été développés pour améliorer les propriétés de l'absorbeur. En particulier, le procédé dit *3 étapes* s'est largement imposé dans la communauté et a permis d'atteindre les plus hauts rendements [48, 49]. Son succès s'explique par :

- le passage par une stœchiométrie riche en Cu ($\text{Cu/III} > 1$) pendant une partie du dépôt, favorisant la formation de gros grains ;
- un contrôle précis du taux de Cu final ;
- une inversion de la surface du CIGS en type n due à une stœchiométrie localement pauvre en Cu (voir section 2.1.3);
- l'obtention d'un double gradient du rapport Ga/III, *i.e.* une concentration en Ga plus élevée en surface et près du contact arrière (voir section 2.1.3).

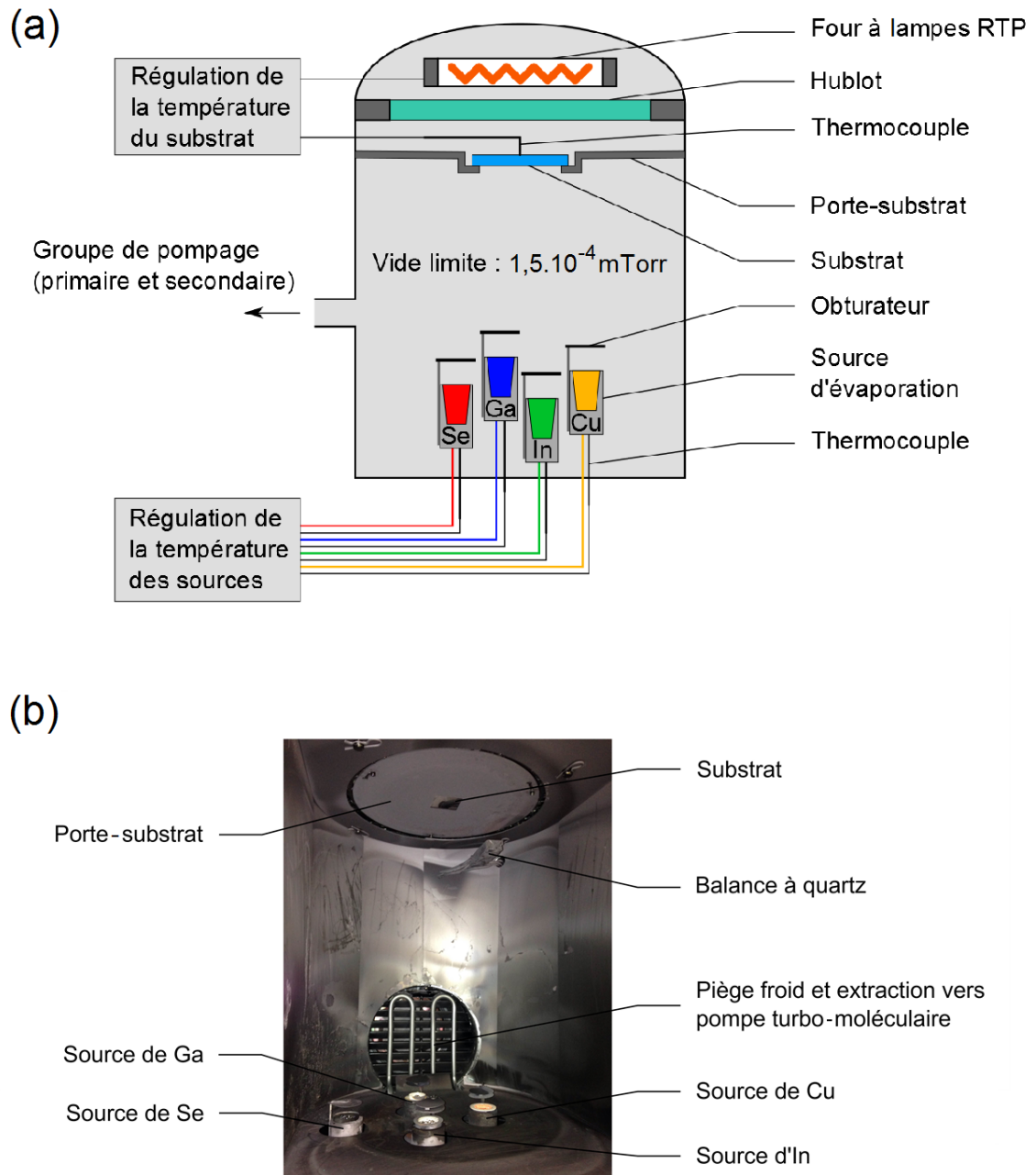


Figure 3.3 – (a) Représentation schématique et (b) photographie du bâti de dépôt de CIGS par coévaporation.

Il existe plusieurs variantes du procédé *3 étapes* développé à l'origine par le NREL [48]. Pour nos travaux, le CIGS a été déposé par le procédé *3 étapes* décrit ci-dessous et représenté en figure 3.4.

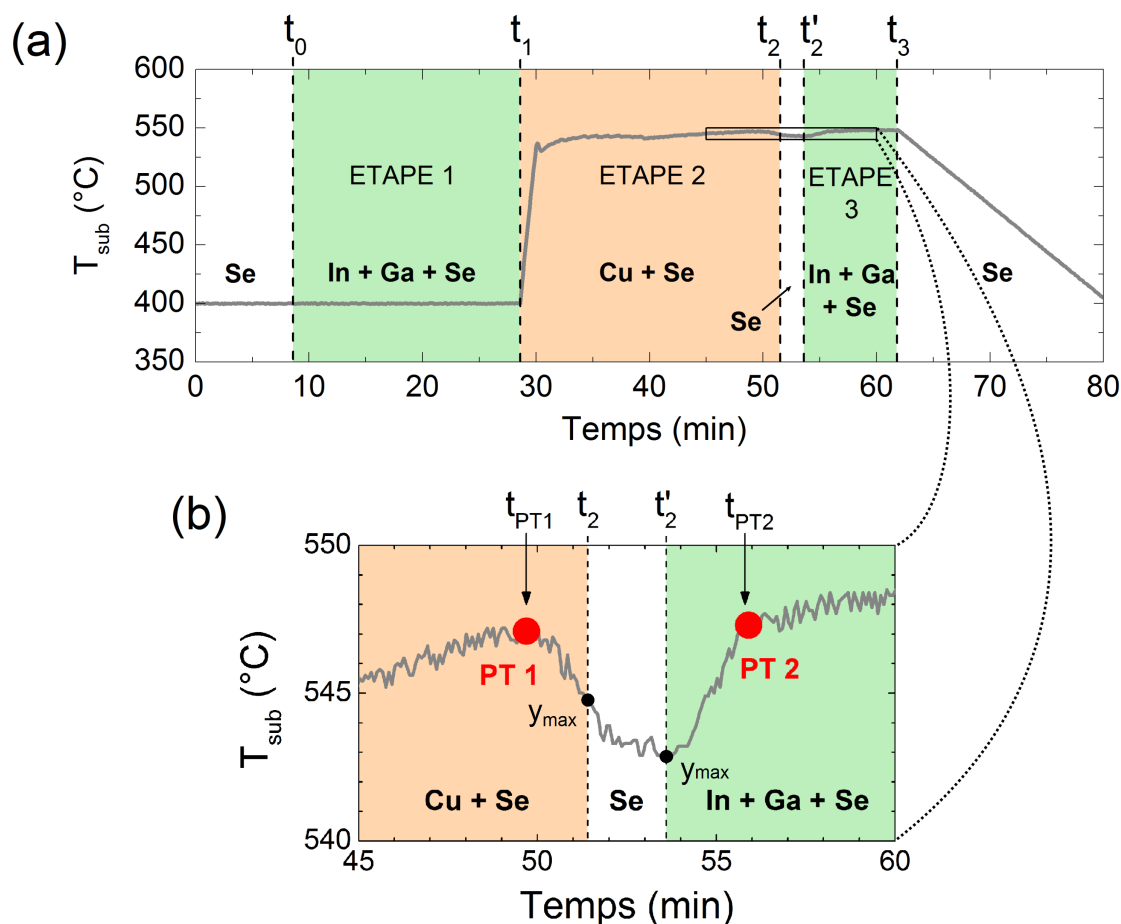


Figure 3.4 – (a) Evolution de la température du substrat et séquence d'ouverture des sources au cours du procédé de dépôt par coévaporation en 3 étapes. (b) Agrandissement de la partie encadrée du graphique précédent.

Le Se ayant un coefficient de collage sur le substrat plus faible que les autres éléments, une surpression de vapeur de Se est systématiquement maintenue dans la chambre tout au long du dépôt de manière à éviter la formation de lacunes de Se. Dans un premier temps, le substrat est porté à 400 °C et seul le Se est apporté pendant 8 min. Cette étape préliminaire permet d'initier la formation de MoSe_2 à la surface du Mo, dont les effets bénéfiques ont été discutés dans la partie 2.1.1 [182]. Pour nos cellules, la couche de MoSe_2 est très fine et n'est pas visible au MEB. A l'instant $t_0 = 8$ min, l'étape 1 commence. Les obturateurs des sources d'In et de Ga (dont les températures ont préalablement été stabilisées) s'ouvrent simultanément pour une durée de 20 min, la

température du substrat étant maintenue à 400 °C. A l'issue de cette étape est obtenue une couche en $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$, identifiée à partir du diffractogramme de rayons X de la couche (non représenté ici), en accord avec la littérature [183, 184]. D'après des analyses effectuées sur un dépôt stoppé à ce stade du procédé, l'épaisseur de la couche est proche de 1,1 μm (mesuré au profilomètre) et son taux Ga/III vaut environ 0,3 (mesuré par spectrométrie de fluorescence X (XRF)).

Après 20 min d'étape 1, à l'instant t_1 , l'étape 2 commence. Pendant cette étape, seuls le Cu et le Se sont apportés et ce dès la fermeture des obturateurs des sources d'In et de Ga. A partir de l'instant t_1 , la température du substrat est portée à environ 550 °C en 2 min. L'objectif est d'incorporer le Cu en excès dans la couche de précurseurs jusqu'à atteindre un taux Cu/III > 1 . L'instant pour lequel Cu/III = 1 est appelé « premier point de transition » (PT 1). Au-delà de ce point, le Cu réagit avec le Se pour former une phase Cu_{2-y}Se (liquide à cette température) entre les grains du CIGS et à sa surface. Cette phase possède une émissivité dans l'infrarouge supérieure à celle du CIGS, ce qui provoque à partir de l'instant t_{PT1} une augmentation du rayonnement de l'échantillon. La puissance délivrée par les lampes du four RTP étant fixe à ce moment du dépôt, l'augmentation du rayonnement entraîne une baisse de la température de l'échantillon qui permet de détecter le PT 1 (figure 3.4(b)). L'étape 2 est stoppée manuellement à l'instant t_2 , lorsque la valeur maximale de Cu/III visée (y_{max}) est atteinte. t_2 est calculé en supposant que la vitesse de dépôt du Cu est constante tout au long de l'étape 2. Sachant que Cu/III passe de 0 à 1 entre t_1 et t_{PT1} , une règle de trois permet de calculer t_2 tel que Cu/III atteigne $y_{max} \approx 1,05$ à 1,10 :

$$t_2 = t_1 + y_{max}(t_{PT1} - t_1) \quad (3.1)$$

Les effets du taux Cu/III atteint pendant la phase riche en Cu (y_{max}) sont décrits dans [185] : les valeurs élevées de y_{max} (typiquement supérieures à 1,2) entraînent la formation de gros grains mais provoquent également une augmentation de la rugosité de la couche et diminuent le gradient de concentration en Ga en raison d'une diffusion plus importante de l'In et du Ga, favorisée par la présence de la phase liquide Cu_{2-y}Se . De plus, plus y_{max} est élevé et plus le minimum du profil de concentration en Ga est éloigné de la surface du CIGS en raison d'une durée d'étape 3 nécessairement plus longue pour obtenir une couche finale pauvre en Cu. Pour le dépôt standard utilisé dans nos travaux, la valeur de y_{max} est comprise entre 1,05 et 1,10, en accord avec [185].

A partir de t_2 , l'obturateur de la source de Cu est fermé et le chauffage de la source est stoppé. Seul le Se est apporté pendant 2 min afin de réaliser un recuit de la couche en présence de la phase Cu_{2-y}Se destiné à améliorer la cristallisation de la couche et à augmenter la taille des grains. Cette étape est également utilisée dans [186] mais elle

n'est pas toujours présente dans les procédés en 3 étapes. La durée de 2 min n'a pas été optimisée.

L'étape 3 du procédé commence à l'instant t'_2 et consiste à abaisser la concentration de Cu de la couche en apportant à nouveaux les éléments In et Ga avec les mêmes flux que pendant l'étape 1. La phase Cu_{2-y}Se est progressivement consommée, ce qui diminue l'émissivité de la couche et augmente la température de l'échantillon. A l'instant t_{PT2} , correspondant au deuxième point de transition (PT 2), la température de l'échantillon est identique à sa valeur à l'instant t_{PT1} , indiquant que $\text{Cu/III} = 1$ à nouveau. Le dépôt d'In et Ga est poursuivi jusqu'à l'instant t_3 de façon à atteindre un taux Cu/III final $y_f \approx 0,9$. L'instant t_3 est calculé en appliquant une règle de trois, en supposant que la vitesse de dépôt de l'In et du Ga sont constantes. Sachant que Cu/III passe de $y_{\max}$ à 1 entre t'_2 et t_{PT2} , l'instant t_3 tel que $\text{Cu/III} = y_f$ est donné par :

$$t_3 = t_{PT2} + \frac{(y_f - 1)}{(1 - y_{\max})} (t_{PT2} - t'_2) \quad (3.2)$$

La principale source d'erreur sur le calcul de t_3 vient du manque de précision sur la détermination de t_{PT2} . Pour un taux de Cu final visé de 0,9, le taux de Cu final moyen réellement obtenu sur l'échantillon en appliquant cette formule et mesuré par XRF est compris entre 0,87 et 0,93. Cela montre que les vitesses d'évaporation de l'In et du Ga sont suffisamment constantes pour appliquer cette formule.

A l'instant t_3 , les obturateurs des sources d'In et Ga sont fermés et leurs chauffages sont coupés. Une rampe est appliquée à la température de l'échantillon afin qu'il atteigne 400 °C en 20 min, toujours sous flux de Se pour éviter sa ré-évaporation depuis l'échantillon. L'obturateur de la source de Se est ensuite fermé et le chauffage de la source est coupé. Les lampes du four RTP sont également éteintes et la température de l'échantillon redescend naturellement jusqu'à la température ambiante.

Procédé en 1 étape

Dans le cadre d'une étude sur l'influence des conditions de dépôt du CIGS sur le comportement en flexion des cellules élaborées sur verre ultra-fin (partie 4.3.3), des dépôts de CIGS sont réalisés en utilisant un procédé de coévaporation en 1 étape.

Au début du procédé, l'échantillon est porté à 550 °C et est maintenu sous flux de Se pendant 8 min. Comme pour le procédé en 3 étapes, le Se est apporté tout au long du dépôt avec un flux constant fixé par la température du creuset (280 °C). Les obturateurs des éléments Cu, In et Ga sont ensuite ouverts simultanément et les quatre éléments sont

éaporés avec des flux constants. La température de chaque creuset est préalablement stabilisée et vaut typiquement 1450 °C pour le Cu, 1120 °C pour l'In et 1350 °C pour le Ga. Ces températures sont ajustées de manière à obtenir une couche d'environ 2 μm en 20 min, avec un taux Cu/III égal à 0,9 et un taux Ga/III égal à 0,3. A l'issue des 20 min de dépôt, les obturateurs des éléments Cu, In et Ga sont fermés, les sources correspondantes sont stoppées et la température de l'échantillon est abaissée à 400 °C en 20 min sous flux de Se. Enfin, l'obturateur du Se est fermé, le chauffage de la source est stoppé et les lampes du four RTP sont éteintes pour laisser l'échantillon redescendre naturellement jusqu'à la température ambiante.

3.1.5 La couche tampon

La couche tampon en CdS est déposée en bain chimique, sur la paillasse chimie présentée en figure 3.5. Quatre solutions aqueuses sont préalablement préparées :

1. 100 mL d'acétate de cadmium ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$) de concentration 1,094 g/L ;
2. 100 mL de thiourée ($(\text{NH}_2)_2\text{SC}$) de concentration 1,54 g/L ;
3. 100 mL d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) de concentration 6,206 g/L ;
4. 100 mL d'ammoniaque (NH_4OH) de concentration 40 mL/L, servant d'agent complexant.

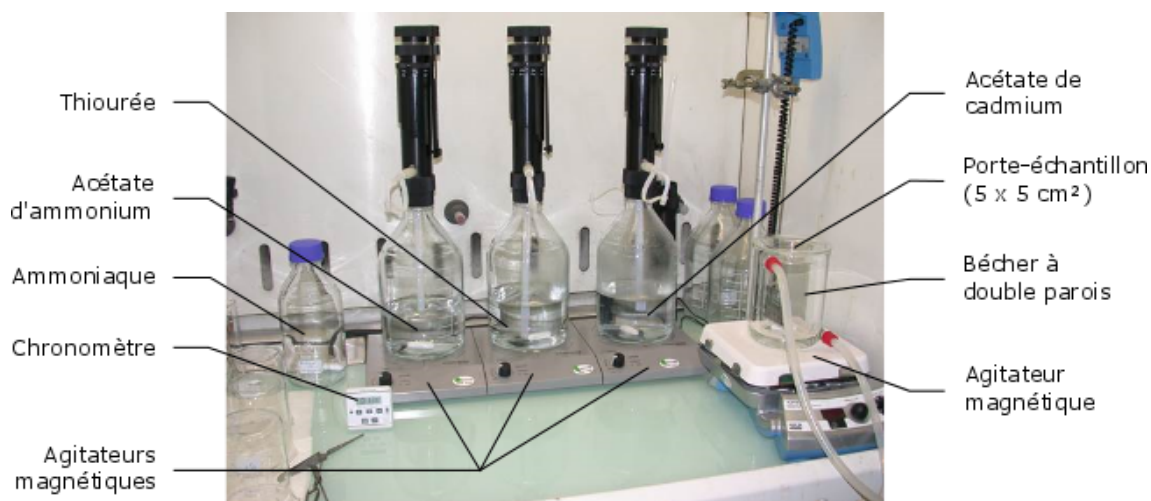


Figure 3.5 – Equipement de laboratoire pour le dépôt de CdS en bain chimique.

Les trois premières solutions sont mélangées puis versées sous agitation magnétique dans un bécher à double paroi porté à 80 °C contenant l'ammoniaque, puis l'échantillon est immédiatement introduit dans la solution. Une couche de CdS d'environ 50 nm se forme alors sur l'échantillon en 11 min, accompagné d'un jaunissement de la solution. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau dé-ionisée puis séché à l'azote.

3.1.6 Couches fenêtres, grilles et délimitation des cellules

Le ZnO non intentionnellement dopé (ZnO-i, 50 nm) et le ZnO:Al (350 nm) sont déposés par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (RF) dans un bâti MRC 603. La pulvérisation RF est utilisée pour le dépôt de matériaux isolants. Le principe est le même que celui de la pulvérisation DC mais cette fois le signe de la tension entre la cible et le porte-échantillon est alterné à haute fréquence (13,56 MHz). Cela permet aux électrons du plasma (plus mobiles que les ions) de neutraliser les charges positives qui s'accumulent sur la cible au cours de la pulvérisation, et qui provoqueraient l'extinction du plasma en pulvérisation DC. Un vide limite de $5 \cdot 10^{-4}$ mTorr est atteint grâce à une pompe cryogénique. Le ZnO-i est déposé avec une cible de ZnO de pureté 4N et de dimensions $12,1 \times 37,8$ cm². Pendant le dépôt, la densité de puissance RF est de 1,2 W/cm² et la pression est fixée à 5,5 mTorr en introduisant de l'Ar avec un débit de 17,5 sccm et de l'O₂ dilué à 1 % dans de l'Ar avec un débit de 17,5 sccm également. Le ZnO:Al est déposé à partir d'une cible de ZnO contenant 2 % massique d'Al₂O₃, de pureté 4N et de mêmes dimensions que la cible de ZnO pur. Pendant le dépôt, la densité de puissance RF est de 1,9 W/cm² et la pression est fixée à 3,5 mTorr en introduisant de l'Ar avec un débit de 21 sccm. Pour les deux couches, la distance cible-substrat est de 1 cm et la vitesse de défilement du porte-substrat est de 7 cm/min. L'échantillon n'est pas intentionnellement chauffé. La résistance de couche du TCO est comprise entre 25 et 35 $\Omega/\square$. Une densité de porteurs de $3 \cdot 10^{20}$ cm⁻³ et une mobilité typiquement comprise entre 15 et 16 cm²/(V.s) ont été mesurées par effet Hall pour une épaisseur de 350 nm. La transmittance optique de l'ensemble constitué par une couche de ZnO:Al de 350 nm sur un substrat en verre borosilicate de 1,1 mm est de 82 % à la longueur d'onde de 550 nm.

Pour collecter les charges tout en limitant l'ombrage des cellules, des grilles métalliques composées de 50 nm de Ni (en contact avec le ZnO:Al) et 500 nm d'Al sont déposées à travers un masque mécanique par évaporation par canon à électrons dans un bâti Balzers BAK1052. Les grilles couvrent environ 10 % de la surface des cellules.

Pour finir, les cellules de $0,5 \times 1,0$ cm² sont délimitées par gravure mécanique de la structure jusqu'à l'interface Mo-CIGS. Pour permettre la prise de contact en face arrière, une partie de la structure est également gravée au bord de l'échantillon de manière à libérer une surface de Mo sur laquelle est déposée un plot d'In au fer à souder. Au total, 18 cellules de $0,5 \times 1,0$ cm² sont ainsi réalisées sur le même échantillon.

3.2 Techniques de caractérisation

3.2.1 Microstructure, composition et résistance de couche

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure des couches minces a été analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) avec un microscope Zeiss LEO 1530, équipé d'un canon à électron à effet de champ (*Field Effect Gun*, FEG). Lors du bombardement de la surface de l'échantillon par le faisceau d'électrons, des collisions successives entraînent l'émission d'électrons secondaires. Ces électrons sont détectés pour accéder à la topographie de l'échantillon. Une description avancée des techniques de caractérisation des cellules par microscopie électronique est faite dans [11].

Les échantillons sont observés en vue de dessus ou par la tranche, pour réaliser une fractographie des couches. Ce deuxième mode d'observation a notamment été utilisé pour analyser les couches minces après avoir sollicité les cellules par des flexions mécaniques. Dans ce cas, l'échantillon est observé en position courbée à l'aide d'un porte échantillon adapté, de manière à ouvrir les éventuelles fissures et ainsi faciliter leur observation.

Diffraction des rayons X (DRX)

La structure et l'orientation cristalline des couches de Mo et de CIGS est étudiée par Diffraction des Rayons X (DRX) avec un diffractomètre Brüker D8 Advance en configuration $\theta - 2\theta$. Le faisceau de rayon X est émis depuis une anticathode de Cu (raie K_{α} , $\lambda = 0,154$ nm). La configuration $\theta - 2\theta$ consiste à incliner l'échantillon d'un angle θ et le détecteur d'un angle 2θ par rapport au faisceau incident (figure 3.6). Un balayage de l'angle θ permet de détecter les rayons diffractés par les plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.3)$$

où n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau et d la distance interplanare.

Les pics de diffraction sont associés aux familles de plans cristallins d'indices de Miller (hkl) correspondantes en interrogeant la base de données de l'ICDD (Centre International des Données de Diffraction), qui regroupent les caractéristiques cristallographiques des matériaux sous forme de poudres (donc sans orientation préférentielle). La comparaison du diffractogramme mesuré avec le diffractogramme de poudre permet de connaître les phases cristallines présentes dans la couche étudiée, à

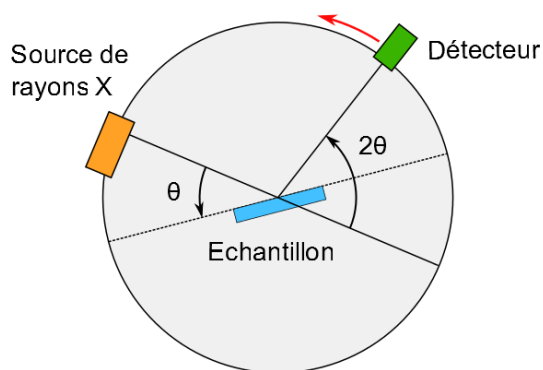


Figure 3.6 – Configuration $\theta - 2\theta$ de la mesure de DRX.

partir de la position des pics, ainsi que son orientation préférentielle, à partir de l'intensité relative des pics.

Un exemple de diffractogramme de rayons X mesuré sur un empilement CIGS/Mo déposé sur un substrat de verre est représenté en figure 3.7. Il est mesuré pour les valeurs de 2θ comprises entre 25° et 55° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 1 s par pas. Les pics caractéristiques du CIGS sont indiqués, ainsi que le pic (110) du Mo. L'intensité (I) du faisceau X en fonction de la profondeur de pénétration (z) des rayons dans le matériau est donnée par la relation :

$$I(z) = I_0 e^{-\mu_m \rho z} \quad (3.4)$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident, μ_m le coefficient d'absorption massique du matériau et ρ sa masse volumique. Pour le CIGS, $\rho \sim 5,2 \text{ g/cm}^3$ et son coefficient d'absorption massique à la longueur d'onde de $0,154 \text{ nm}$ (calculé avec le logiciel AbsorbDX pour la composition $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$) vaut $100,0 \text{ cm}^2/\text{g}$. La profondeur à laquelle l'intensité du faisceau incident est divisée par 10 est donc proche de $40 \text{ }\mu\text{m}$. Cette valeur est bien supérieure à l'épaisseur de l'absorbeur ($\sim 2\text{ }\mu\text{m}$), c'est pourquoi les plans cristallins du Mo participent aussi à la diffraction des rayons.

Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (*X-Ray Fluorescence*, XRF) est utilisée pour quantifier la composition chimique des dépôts de CIGS et permet également d'estimer l'épaisseur des couches de Mo et de CIGS. La mesure consiste à exciter les électrons de cœur des atomes qui composent la couche avec un faisceau de rayons X et d'analyser le spectre des rayons X ré-émis par fluorescence. Ce spectre est

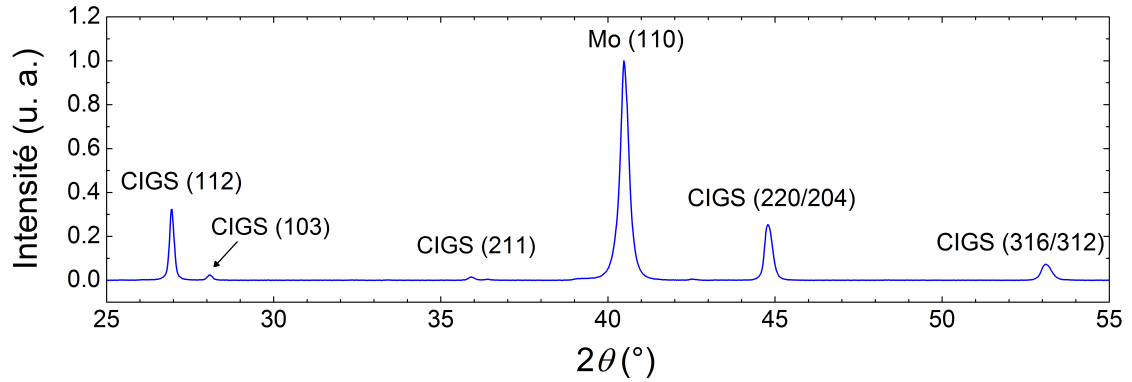


Figure 3.7 – Diffractogramme de rayons X d'une couche de CIGS déposée par coévaporation en 1 étape, normalisé par rapport à l'intensité maximum du pic de diffraction des plans (110) du Mo.

lié à la désexcitation des atomes par des transitions électroniques radiatives et est donc caractéristique des atomes présents dans la couche. L'équipement utilisé est un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie (modèle XDV-SDD, Fischer). Une tension d'accélération de 50 kV et un courant de 1 mA sont appliqués pour émettre les rayons X depuis une anticathode de W (raie K_α , $\lambda = 0,021$ nm). Un temps de comptage de 30 s est utilisé et la mesure est calibrée avec un échantillon de référence de composition et d'épaisseur connues.

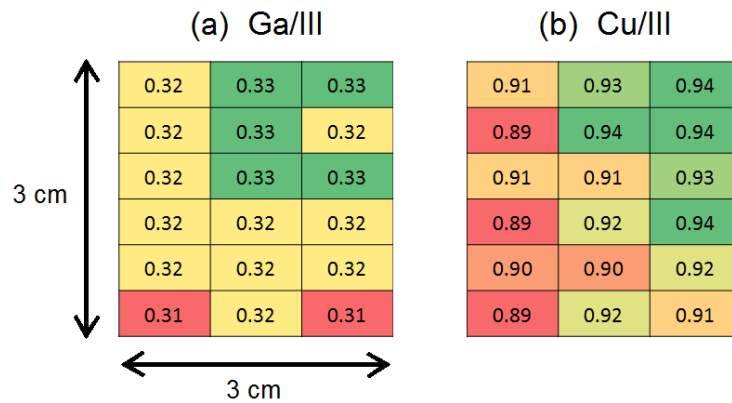


Figure 3.8 – Variations du taux Ga/III (a) et du taux Cu/III (b) déterminées à partir de mesures XRF sur une couche mince de CIGS déposée par coévaporation en 3 étapes sur un substrat de 5×5 cm². Le quadrillage indique l'emplacement des 18 cellules de $1,0 \times 0,5$ cm².

Le coefficient d'absorption massique du CIGS (calculé comme dans la partie précédente) vaut 2,6 cm²/g à la longueur d'onde de 0,021 nm. La profondeur à laquelle

l'intensité du faisceau incident est divisée par 10 est donc cette fois proche de $1700\text{ }\mu\text{m}$. Les rayons X traversent donc la couche de CIGS et les variations de composition de la couche dans la direction de l'épaisseur (gradients de Cu/III et de Ga/III) n'ont pas d'influence sur la mesure, c'est pourquoi l'XRF est une technique de choix pour l'étude de la composition globale des couches minces de CIGS [187, 188]. Dans le plan de la couche, la surface sondée est un disque de diamètre 3 mm fixé par un collimateur. Sur la figure 3.8 est représentée la variation latérale des taux Ga/III et Cu/III dans une couche de CIGS, déterminés à partir de mesures XRF. Ces mesures montrent que la composition de la couche n'est pas homogène latéralement, avec des écarts entre les valeurs minimales et maximales des taux Ga/III et Cu/III qui valent respectivement 2 % et 5 %, ce qui s'explique par le fait que le substrat est fixe pendant le dépôt de CIGS.

Spectroscopie optique de décharge lumineuse (GDOES)

La spectroscopie optique de décharge lumineuse (SDL, ou *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, GDOES) est utilisée pour mesurer le profil de concentration des éléments dans la couche de CIGS dans la direction de l'épaisseur. La GDOES couple un phénomène d'érosion de la couche par pulvérisation cathodique à partir d'un plasma d'Ar, à une analyse optique permettant d'identifier les particules présentes dans le plasma. Les atomes issus de l'échantillon sont excités par des interactions avec les particules présentes dans le plasma. Lorsqu'ils se dés excitent, les atomes émettent des photons de longueurs d'onde caractéristiques qui sont analysées pour connaître la composition de la couche. Au cours du processus d'érosion, la composition du plasma évolue en fonction de la composition de la couche. L'évolution temporelle du spectre de

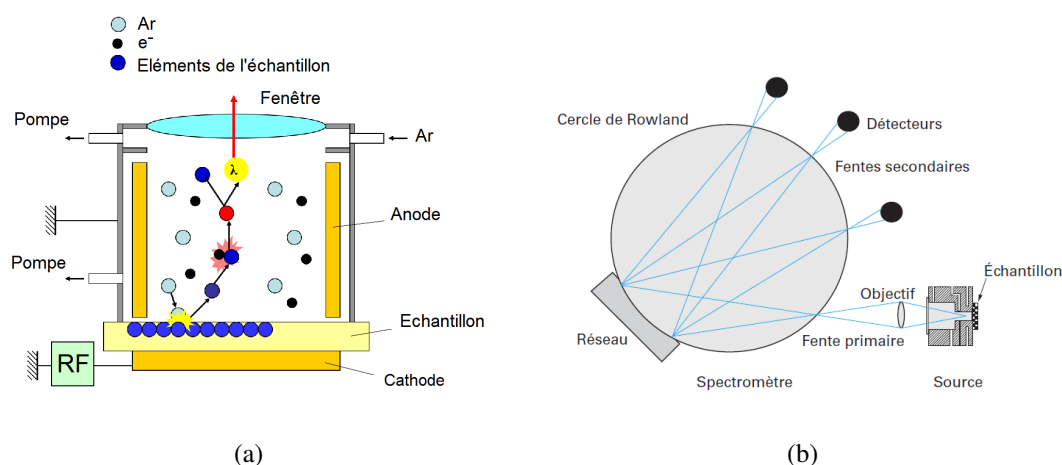


Figure 3.9 – Principe de la GDOES RF. Illustration du processus d'abrasion de l'échantillon et d'émission de lumière par dés excitation des atomes dans le plasma d'Ar (a) et description de l'équipement, incluant le spectromètre polychromateur (b) [189].

la lumière émise par le plasma permet donc d'obtenir des informations sur le profil de composition de la couche. La GDOES est donc particulièrement adaptée pour accéder aux profils de concentration du Ga et du Cu dans le CIGS, et est également sensible à la présence d'éléments légers comme le Na, même en concentration très faible (limite de détection de l'ordre de 1 à 10 ppm). Par rapport à d'autres techniques comme le SIMS, la GDOES a également l'avantage d'effectuer des mesures rapides. Le temps de mesure est lié à la vitesse d'érosion de la couche et vaut environ $2 \mu\text{m}/\text{min}$ pour le CIGS. La résolution en profondeur est de l'ordre de 1 à 10 nm ; en revanche la résolution latérale est de plusieurs mm et est liée au diamètre de la zone érodée. La GDOES est utilisée dans plusieurs travaux sur le CIGS [49, 190, 191]. Davantage de détails sur la technique sont donnés dans [11, 192].

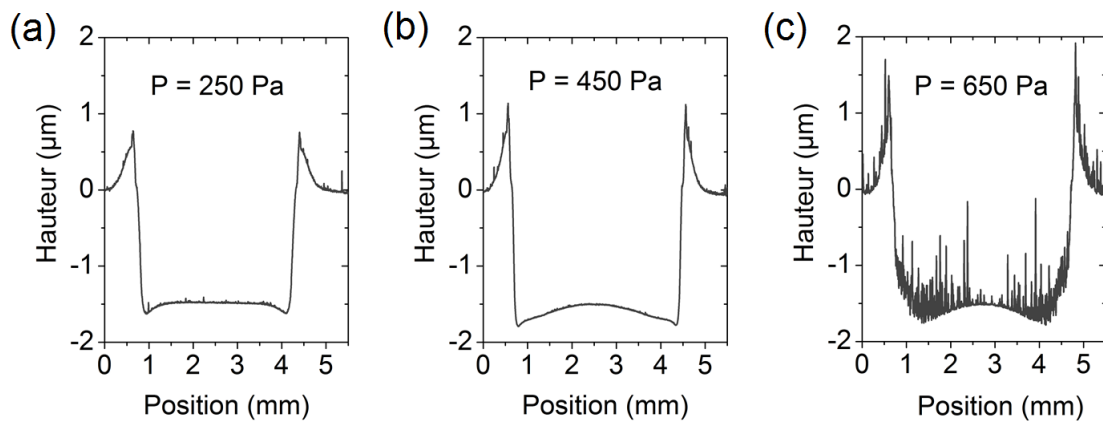


Figure 3.10 – Influence de la pression d'argon (P) sur le profil (mesuré au profilomètre) du cratère gravé lors d'une mesure par GDOES dans une couche de CIGS avec une anode de 4 mm de diamètre. Pour ces trois cratères, seule P_{Ar} a été modifiée. La puissance est fixée à 25 W, la fréquence des pulses à 3 kHz et le rapport cyclique à 0,25.

L'équipement utilisé est le modèle GD-Profilier 2 (HORIBA Jobin Yvon). L'échantillon est positionné contre un joint entre la cathode et l'anode de manière à étanchéifier la chambre dans laquelle est généré le plasma. L'anode a une géométrie cylindrique de 4 ou 2 mm de diamètre et est ouverte d'un côté vers l'échantillon et de l'autre côté vers une paroi transparente (la fenêtre) (figure 3.9(a)). Le plasma est généré dans l'espace anodique et la lumière émise est analysée par un spectromètre optique situé derrière la fenêtre. Le spectromètre est composé d'un polychromateur à réseau concave, qui disperse la lumière dans des détecteurs situés sur le cercle de focalisation du réseau (cercle de Rowland). Ces détecteurs sont positionnés angulairement de manière à recevoir les longueurs d'onde associées à chacun des éléments à détecter (figure 3.9(b)). Le plasma

est généré à partir d'une source RF de 13,56 MHz, ce qui permet d'effectuer des mesures lorsque l'échantillon est non-conducteur, comme c'est le cas pour des couches minces déposées sur un substrat en verre. Le signal RF peut être pulsé avec une fréquence et un rapport cyclique variables. Afin d'améliorer la résolution de la mesure, les paramètres tels que la pression d'Ar (P_{Ar}), la puissance, la fréquence des pulses et le rapport cyclique doivent être ajustés de manière à ce que le fond du cratère gravé lors de la mesure soit le plus plan possible. La figure 3.10 montre par exemple l'influence de P_{Ar} sur le profil du cratère gravé dans une couche de CIGS. Le fond de cratère est relativement plat pour $P_{Ar} = 250$ Pa tandis qu'il est bombé pour $P_{Ar} = 450$ Pa. Pour $P_{Ar} = 650$ Pa, le cratère est bombé et rugueux. Les paramètres retenus après optimisation sont une pression d'Ar de 350 Pa, une puissance de 25 W, une fréquence de pulses de 2 kHz et un rapport cyclique de 0,125. Pour obtenir des valeurs quantitatives de concentration, la mesure est calibrée avec un échantillon de référence dont la composition a été mesurée par ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*).

Résistance de couche

La résistance de couche (ou résistance par carré, $R_{/\square}$) des électrodes en Mo et en ZnO:Al est déterminée par une mesure 4 pointes. $R_{/\square}$ s'exprime en $\Omega/\square$ et est définie comme le rapport de la résistivité du matériau (ρ) sur l'épaisseur de la couche (t). Elle est liée à la résistance électrique (R) et aux dimensions latérales de la couche par la relation suivante :

$$R_{/\square} = \frac{\rho}{t} = R \frac{d}{a} \quad (3.5)$$

où a est la longueur de la couche dans la direction du passage du courant et d est la longueur de la couche dans la direction transversale (figure 3.11). $R_{/\square}$ correspond donc à la résistance électrique dans le plan de la couche, pour une portion carrée de la couche ($a = d$). Cette valeur est indépendante des dimensions du carré.

Lors de la mesure, les quatre pointes sont alignées et séparées par une distance S . Une fois en contact avec la surface de l'échantillon, un courant I est injecté par les deux pointes extérieures et la différence de potentiel V générée entre les deux pointes intérieures est mesurée (figure 3.11). Cette méthode de mesure permet d'éliminer les erreurs liées aux résistances de contact.

$R_{/\square}$ est alors calculée à partir de I et V grâce à la relation :

$$R_{/\square} = C \frac{V}{I} \quad (3.6)$$

où C est un coefficient qui dépend des dimensions de l'échantillon (a et d) et de la distance

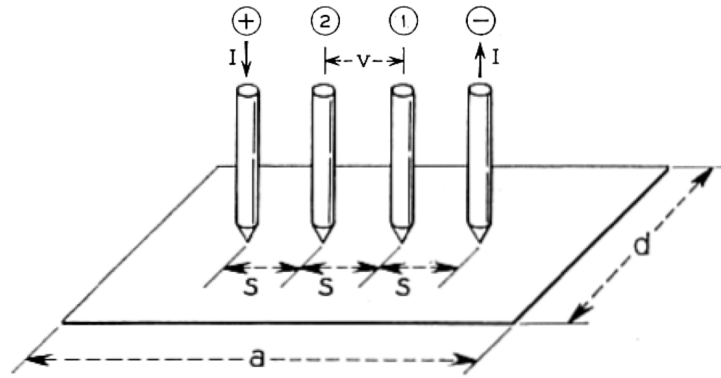


Figure 3.11 – Principe de la mesure 4 pointes et dimensions à prendre en compte [193].

inter-pointes (S). Pour un échantillon carré de 5 cm de côté et une distance S de 0,8 mm (comme utilisés), C a pour valeur 4,53 [193].

Microscopie à force atomique (AFM)

La rugosité des couches minces est quantifiée à l'aide d'un microscope à force atomique (modèle Innova, Bruker). La surface des couches est balayée par une pointe montée à l'extrémité d'un micro-levier dont le déplacement latéral est imposé par un système piézoélectrique. Le déplacement vertical de la pointe, dû à l'interaction de la pointe avec la surface, est mesuré à partir du changement de direction d'un faisceau laser réfléchi sur le micro-levier vers une photodiode. Les mesures sont effectuées avec le mode *tapping*, qui consiste à faire vibrer le micro-levier à sa fréquence de résonance (~ 300 kHz) et à mesurer les variations d'amplitude et de phase de vibration pour remonter à la topographie de la surface. La vitesse de balayage est fixée à 10 s par ligne. Les données sont traitées avec le logiciel WSxM (Nanotec Electronica).

3.2.2 Propriétés photovoltaïques

Un fois terminées, les cellules sont caractérisées par différentes techniques qui permettent non seulement de mesurer leurs performances, mais également d'obtenir des informations sur les facteurs limitant ces performances. Ces techniques ont déjà été évoquées dans le chapitre 2. Il s'agit des mesures de courant-tension (J - V) sous éclairage et en obscurité, et des mesures de rendement quantique externe. Ces techniques de caractérisation sont détaillées dans [10].

Mesure J - V sous éclairage

La mesure J - V sous éclairage permet de déterminer le rendement de conversion des cellules, c'est à dire leur aptitude à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cet indicateur de performance est utilisé pour comparer les cellules entre elles, c'est pourquoi il est mesuré dans des conditions normalisées de température (25 °C) et d'éclairage (spectre AM1.5G, 1000 W/m²).

L'équipement utilisé est un simulateur CTA-XS 101 (Spectra-Nova) de classe A, étalonné avec une cellule de référence en Si monocristallin, dont les propriétés ont été certifiées par l'institut Fraunhofer ISE. De plus, une correction est appliquée pour prendre en compte l'écart entre l'irradiance réelle, mesurée par une photodiode, et l'irradiance standard de 1000 W/m². La caractéristique J - V est mesurée avec un dispositif 4 pointes : 2 pointes fixent la polarisation de la cellule tandis que les deux autres collectent le courant. Le courant mesuré est généralement divisé par la superficie de la cellule (S) afin d'obtenir une densité de courant (J), indépendante de S . Le rendement (η) des cellules est calculé à partir du V_{OC} , du J_{SC} et du FF (voir section 2.1.2).

Mesure J - V en obscurité

La mesure J - V en obscurité est utilisée pour extraire les paramètres du modèle de cellule à 1 diode (J_0 et n , R_S et R_{SH}). Ces paramètres sont obtenus par régression de la courbe $J - V$ dans trois régions distinctes. Pour les faibles valeurs de V , R_{SH} a une influence dominante sur le courant et peut donc être obtenue à partir d'une régression linéaire dans cette région :

$$J(V) = \frac{1}{R_{SH}} V \quad (\text{pour les faibles valeurs de } V) \quad (3.7)$$

Pour les grandes valeurs de V (~ 1 V en pratique), le courant est dominé par l'influence de R_S . R_S est donc déterminée par une régression linéaire dans cette région :

$$J(V) = \frac{1}{R_S} V \quad (\text{pour les grandes valeurs de } V) \quad (3.8)$$

Enfin, pour les valeurs intermédiaires de V , le courant est dominé par le comportement exponentiel de la diode, ce qui se traduit en échelle semi-logarithmique par une région linéaire. J_0 et n sont extraits par régression linéaire dans cette région à partir de la relation :

$$\ln(J(V)) = \frac{q}{nk_B T} V + \ln(J_0) \quad (\text{pour les valeurs intermédiaires de } V) \quad (3.9)$$

La mesure est réalisée à 25 °C, à l'aide d'un dispositif 4 pointes et d'un sourcemètre Keithley 2601A.

Rendement quantique externe (EQE)

Le rendement quantique externe (EQE) des cellules est une mesure du rapport entre le nombre de charges participant au courant délivré par la cellule et le nombre de photons incidents (c'est-à-dire l'efficacité de conversion des photons en courant électrique par la cellule) en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Les mesures d'EQE sont réalisées sur un banc Spequest. Lors d'une mesure, la cellule est éclairée sur une zone circulaire de 2 mm de diamètre par le rayonnement d'une lampe à filament en tungstène haché par un hacheur mécanique et filtré par un monochromateur. Le courant délivré par la cellule est mesuré *via* deux pointes (l'une en contact avec le contact arrière et l'autre avec la grille métallique) pour les longueurs d'onde comprises entre 350 et 1300 nm avec un pas de 10 nm. Un amplificateur à détection synchrone est utilisé pour augmenter le rapport signal/bruit de la mesure de courant, modulé à la fréquence de hachage de la lumière. L'EQE de la zone éclairée est calculé à partir du courant mesuré et du courant délivré par une diode de calibration éclairée dans les mêmes conditions et de réponse spectrale connue. Les mesures sont effectuées à 25 °C et à tension nulle.

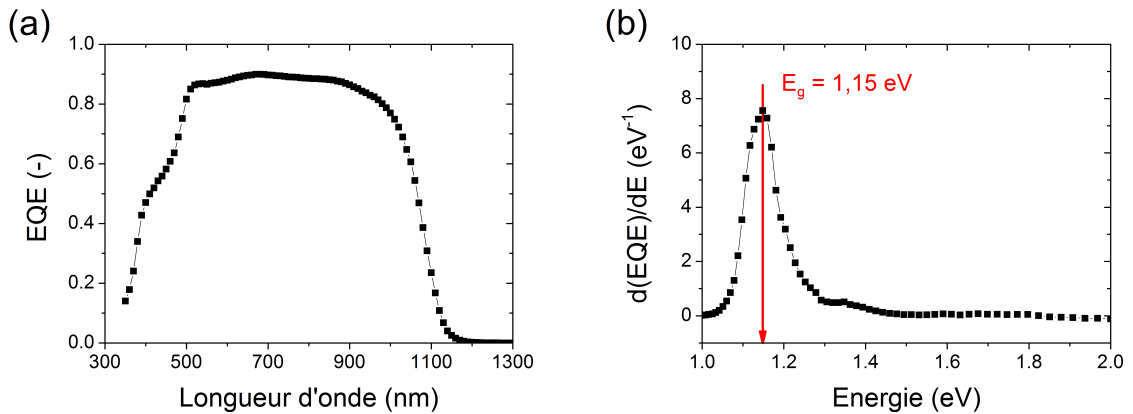


Figure 3.12 – (a) Exemple de mesure de rendement quantique externe d'une cellule dont l'absorbeur en CIGS a été déposé par coévaporation en 1 étape et (b) détermination du gap minimum de l'absorbeur à partir de la dérivée de l'EQE en fonction de l'énergie des photons.

L'EQE est mesuré pour analyser les facteurs limitant la génération de courant et pour déterminer le gap minimum du CIGS. Un exemple de courbe d'EQE mesuré sur une cellule CIGS est montré en figure 3.12(a). L'analyse des pertes de courant est expliquée dans la section 2.1.2. D'après Merdes *et al.* [70], le gap minimum de l'absorbeur peut être

déterminé à partir de la dérivée de l'EQE par rapport à l'énergie des photons et correspond à l'énergie du premier maximum local (figure 3.12(b)).

3.2.3 Flexion mécanique des cellules

L'effet de sollicitations mécaniques sur le comportement des cellules a été étudié en leur faisant effectuer des cycles de flexion répétés à l'aide du banc de flexion décrit en figure 3.13. Celui-ci est composé de deux platines sur lesquelles deux cotés opposés de l'échantillon sont fixés. La flexion de l'échantillon est ensuite provoquée en rapprochant les platines l'une de l'autre à l'aide de vis micrométriques. L'effort de compression exercé sur l'échantillon entraîne alors sa déformation dans la direction perpendiculaire à l'axe de compression en raison du phénomène de flambement.

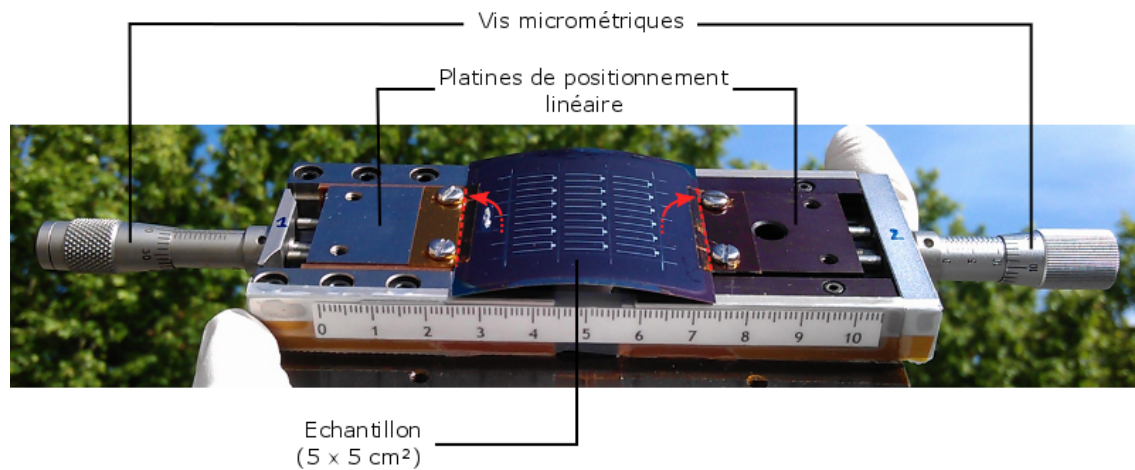


Figure 3.13 – Photographie du banc utilisé pour étudier le comportement des cellules en flexion.

Les bords de l'échantillon sont fixés sur les platines de manière à laisser libre le mouvement de rotation. En mécanique des structures, les points de fixation sont donc des liaisons rotule. Il est alors possible de démontrer que, dans ces conditions, l'échantillon adopte une forme sinusoïdale décrite par l'expression :

$$d(x) = d_{max} \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad (3.10)$$

où d_{max} correspond à la flèche de déformation, située au centre de l'échantillon, et L est la distance qui sépare les deux bords fixés. La longueur d'échantillon étant fixe (50 mm à plat, comme les substrats utilisés), une valeur unique de flèche d_{max} existe pour chaque valeur de L . La figure 3.14 montre l'évolution de d_{max} en fonction de L , obtenue par le calcul en fixant l'intégrale curviligne de $d(x)$ entre $x = -L/2$ et $x = L/2$ à 50 mm. Cette

courbe théorique est comparée à des valeurs de d_{max} mesurées expérimentalement pour différentes valeurs de L . Une bonne correspondance est constatée pour les valeurs de L supérieures à 40 mm. Pour les valeurs de L inférieures à 40 mm (qui correspondent à une déformation plus importante de l'échantillon), l'écart entre la courbe théorique et les points expérimentaux montre que le modèle de déformation sinusoïdale n'est plus applicable.

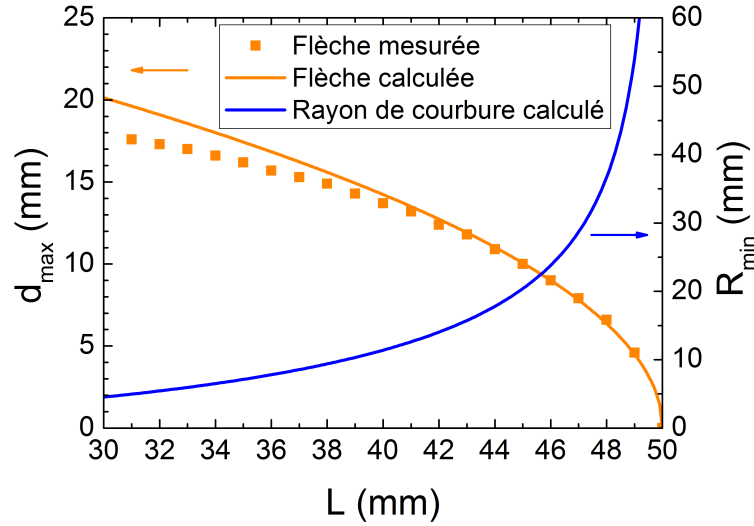


Figure 3.14 – Evolution de la flèche de déformation (d_{max}) et du rayon de courbure au centre (R_{min}) d'un échantillon de longueur à plat égale à 50 mm en fonction de la distance séparant deux bords opposés (L) lors d'un effort en compression. Les points correspondent à des valeurs mesurées expérimentalement. Les courbes tracées en trait continu sont obtenues par le calcul en supposant que la déformation prend une forme sinusoïdale.

Pour vérifier la validité du modèle de déformation sinusoïdale dans le cas où $L > 40$ mm, le tracé des courbes $d(x)$ a été comparé par superposition à une vue de profil d'un verre ultra-fin photographié pendant un essai de flexion pour $L = 48$ mm et $L = 44$ mm (figure 3.15). Une bonne correspondance entre les profils photographiés et les courbes théoriques est observée. Considérant donc que ce modèle est valable, il est possible de calculer le rayon de courbure minimum (R_{min}) atteint au centre de l'échantillon en fonction de L . Pour un profil $d(x)$ décrit par la relation 3.10, le rayon de courbure au centre de l'échantillon en fonction de L est donné par :

$$R_{min}(L) = \frac{L^2}{d_{max} \pi^2} \quad (3.11)$$

L'évolution de R_{min} en fonction de L pour un échantillon de longueur à plat égale à 50 mm est représentée en figure 3.14. Par la suite, le rayon de courbure de l'échantillon désignera

le rayon de courbure minimum, atteint au centre de l'échantillon et estimé par le calcul à partir de la valeur de L (connue d'après la position des vis micrométriques du banc de flexion).

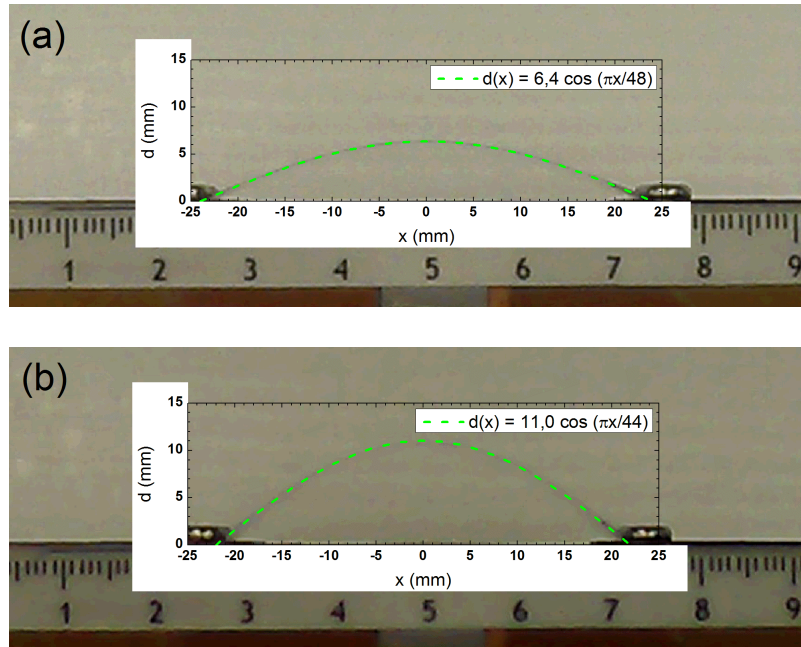


Figure 3.15 – Courbes $d(x)$ sinusoïdales tracées dans un repère orthonormé et superposées à la tranche d'un verre ultra-fin en flexion pour (a) $L = 48$ mm et (b) $L = 44$ mm. Les valeurs de $d_{\max}$ utilisées sont tirées de la courbe $d_{\max}(L)$ obtenue par le calcul et tracée en figure 3.14. Elles valent respectivement 6,4 mm et 11,0 mm pour $L = 48$ mm et $L = 44$ mm.

3.2.4 Propriétés mécaniques par nanoindentation

La nanoindentation (aussi appelée indentation instrumentée) est une technique de caractérisation utilisée en particulier pour mesurer la dureté (H) et le module de Young (E) des matériaux. La mesure consiste à indenter la surface du matériau étudié avec une pointe de propriétés connues et à mesurer continûment la force (P) appliquée par la pointe en fonction de la profondeur de pénétration dans le matériau (h). H et E sont ensuite déterminés par analyse de la courbe $P(h)$. Cette technique s'applique à l'étude des matériaux massifs ainsi qu'aux couches minces. Dans ce dernier cas, les propriétés mécaniques du substrat (et des couches inférieures s'il y en a) peuvent avoir une influence significative sur la mesure et doivent donc être prises en compte.

Présentation de l'équipement

L'instrument utilisé est un nanoindenteur du type XP MTS Systems Corp. (description en figure 3.16), placé sur une table anti-vibration pour limiter les perturbations parasites. L'échantillon est collé sur un plot qui est lui-même fixé sur le porte-échantillon. La position horizontale (dans le plan X-Y) de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'une table micrométrique motorisée. Une colonne optique dotée d'un objectif $\times 10$ permet de visualiser la surface de l'échantillon et de choisir l'emplacement du ou des indents. Au début de la mesure, l'échantillon se déplace automatiquement de manière à positionner l'emplacement du premier indent prédéfini sous la tête d'indentation choisie : la tête XP ou la tête DCM (*Dynamic Contact Module*). La tête XP permet d'appliquer une force maximale de 500 mN et possède une résolution en force de 50 nN et en déplacement de 40 pm. La tête DCM offre une meilleure résolution en force et en déplacement (respectivement 1 nN et 0,2 pm) mais la force appliquée est limitée à 10 mN. La colonne d'indentation est actionnée par un champ électromagnétique généré par une bobine, ce qui permet de contrôler la force appliquée à partir du courant électrique parcourant la bobine. Le déplacement de la colonne est mesuré par un capteur capacitif.

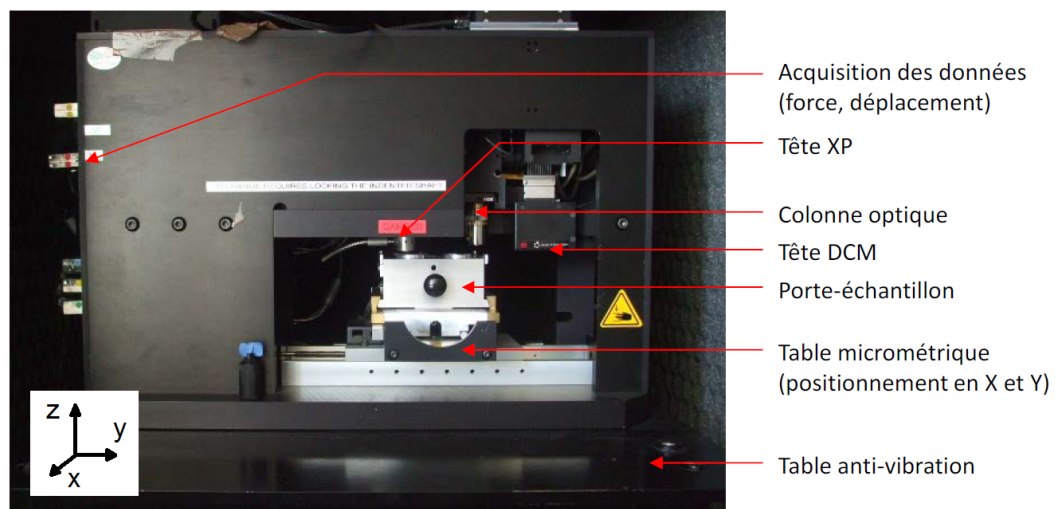


Figure 3.16 – Nanoindenteur modèle XP (MTS) [194].

A l'extrémité de la colonne d'indentation est montée une pointe de type Berkovich en diamant (figure 3.17). Il s'agit d'une pointe pyramidale à 3 faces couramment utilisée pour les tests de nanoindentation. Nous verrons que la géométrie de la pointe joue un rôle crucial dans le comportement mécanique du contact avec le matériau étudié.

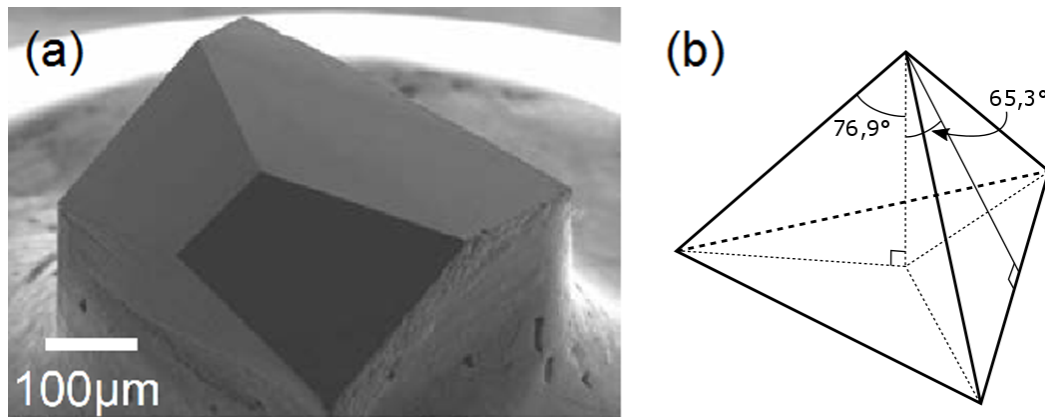


Figure 3.17 – (a) Image MEB d'une pointe Berkovich [194] et (b) description schématique de la géométrie de la pointe.

Procédure d'indentation

Les essais d'indentation se déroulent de la façon suivante : la première étape consiste à détecter la surface de l'échantillon en descendant la pointe jusqu'à ce qu'une hausse de la raideur de contact S soit mesurée. La position de la colonne est alors associée à la profondeur de pénétration $h = 0$ nm. La pointe pénètre ensuite dans le matériau jusqu'à ce que la consigne de profondeur maximum d'indentation h_t soit atteinte. Une fois h_t atteinte, la force appliquée (P_t) est maintenue pendant 10 s afin d'assurer la stabilisation de l'état de déformation par fluage. La pointe est ensuite relevée jusqu'à ce que P atteigne 10 % de P_t . La position de la pointe est alors maintenue pendant 100 s afin de détecter une possible dérive de la mesure due aux fluctuations thermiques, puis la pointe est remontée complètement.

Pendant la phase de charge, la raideur (S) du contact entre l'indenteur et l'échantillon est mesurée en continu grâce au mode CSM (*Continuous Stiffness Measurement*) [195]. La raideur S , exprimée en N/m, caractérise l'élasticité du contact et intervient dans le calcul du module de Young. Sans le mode CSM, S ne peut être déterminé qu'au point de charge maximum et correspond à la pente de la courbe de décharge en ce point (figure 3.18(a)). Le mode CSM consiste à ajouter à la consigne de force une oscillation de très faible amplitude par rapport à la force totale appliquée (figure 3.18(b)) et permet de connaître $S(h)$ grâce à une analyse dynamique de la réponse de l'indenteur [196, 197]. Le signal sinusoïdal utilisé a une fréquence de 45 Hz et une amplitude de déplacement de 2 nm.

Avant de procéder aux essais d'indentation sur l'échantillon étudié, une série d'essais est systématiquement réalisée sur un échantillon de référence massif en silice fondue,

dont les valeurs de H et E sont connues. Ces tests préliminaires permettent de contrôler le bon fonctionnement de l'équipement et de déterminer la hauteur équivalente du défaut de pointe (définie plus tard). Un exemple de courbe force-déplacement ($P(h)$) mesurée lors d'un cycle de charge-décharge sur un échantillon de silice fondue est représenté en figure 3.18. On constate que la courbe de décharge n'est pas superposée à la courbe de charge. Ceci est lié à la déformation partiellement plastique (irréversible) du matériau. Tandis que la phase de charge induit une déformation élastoplastique du matériau, la phase de décharge est constituée uniquement du retour élastique.

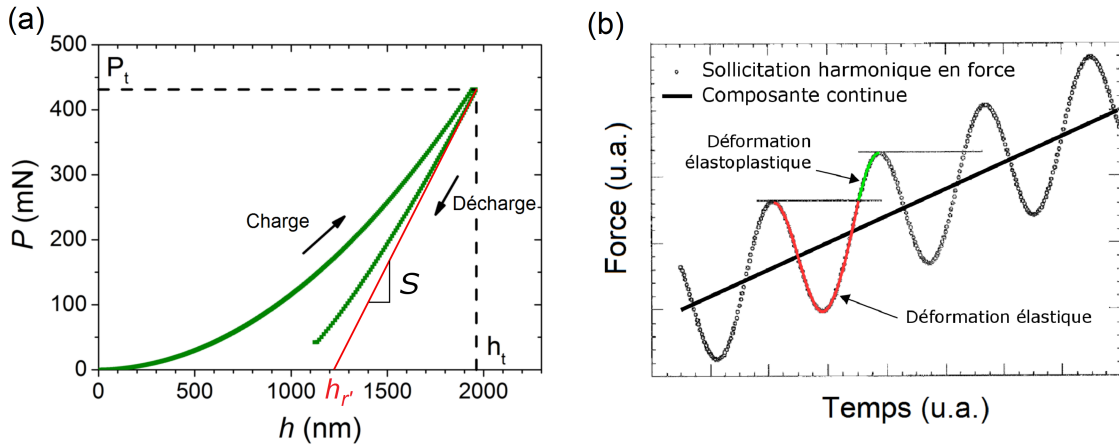


Figure 3.18 – (a) Exemple de courbe $P(h)$ mesurée lors d'un cycle de charge-décharge sur un échantillon de silice fondue et détermination de la raideur de contact (S) au point de charge maximum (méthode statique). (b) Principe de la mesure en continu de la raideur de contact (méthode dynamique, CSM) lors du chargement (d'après [198]).

Détermination de H et E

La dureté (H) du matériau étudié est définie comme le rapport de la force appliquée (P) sur l'aire du contact projetée dans le plan de la surface indentée (A_c , figure 3.19) :

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (3.12)$$

Pour connaître le module de Young (E) du matériau étudié, il est nécessaire de calculer dans un premier temps le module de Young réduit apparent du contact (E_c^*), donné par l'expression [195] :

$$E_c^* = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (3.13)$$

avec S la raideur de contact mesurée en fonction de h grâce au mode CSM. E_c^* prend en compte l'élasticité de la pointe et de l'échantillon. Le module de Young réduit (E^*)

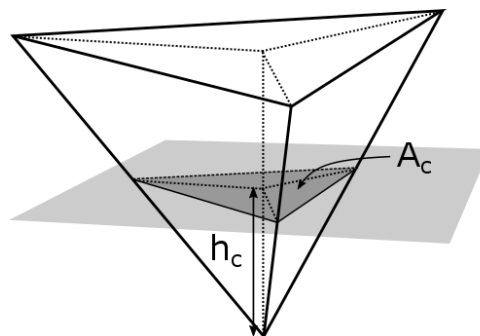


Figure 3.19 – Schéma représentant la surface de contact A_c pour une hauteur de contact h_c .

et le module de Young (E) du matériau étudié sont déduits de E_c^* à partir de la relation suivante :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu^2}{E} = \frac{1}{E_c^*} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.14)$$

où E_i et ν_i sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de la pointe ($E_i = 1040$ GPa et $\nu_i = 0,07$ pour la pointe diamant utilisée). ν est le coefficient de Poisson du matériau étudié. Lorsque sa valeur n'est pas connue, ν est fixé à 0,3. Comme la plupart des matériaux ont un coefficient de Poisson compris entre 0 et 0,4 et que ν est ici élevé au carré, cette hypothèse a peu d'influence sur le résultat. On peut estimer qu'en fixant ν à 0,3, l'erreur relative sur E^* est inférieure à 10 %.

D'après les relations (3.12) et (3.13), il est nécessaire de connaître A_c pour accéder aux propriétés élastoplastiques du matériau. A_c dépend de la géométrie de la pointe et de la hauteur de contact entre la pointe et le matériau indenté (h_c). En raison de la formation possible d'un bourrelet ou d'un enfoncement autour du contact, h_c dépend du comportement du matériau et ne correspond pas nécessairement à h (figure 3.20). La relation entre A_c et h_c est donnée par :

$$A_c(h_c) = \pi h_c^2 \tan^2(\theta) \quad (3.15)$$

où θ est le demi-angle au sommet d'un indenteur conique qui donnerait la même aire projetée pour une hauteur h_c donnée. Pour un indenteur de Berkovich, $\theta = 70,32^\circ$. Notons qu'il s'agit d'une fonction théorique valable pour une pointe de géométrie idéale. Les défauts de pointe conduisant à une modification de la fonction d'aire seront pris en compte par ailleurs.

Connaissant $A_c(h_c)$, il faut ensuite trouver la relation entre h_c et h pour en déduire $A_c(h)$. La hauteur de contact h_c a une influence importante sur les résultats et doit donc

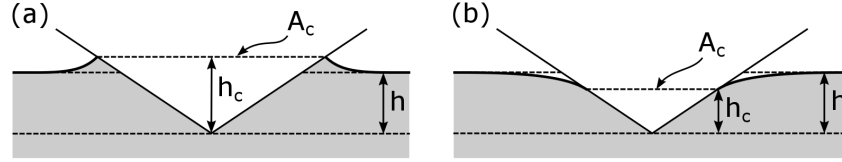


Figure 3.20 – Schéma illustrant l'influence de la présence (a) d'un bourrelet ou (b) d'un enfoncement sur la hauteur de contact entre la pointe et le matériau (h_c). Selon le comportement du matériau, h_c peut être plus grand que h (cas du bourrelet) ou plus petit que h (cas de l'enfoncement).

être déterminée précisément. Pour cela, les modèles les plus utilisés sont les modèles de Oliver et Pharr [195] et de Loubet *et al.* [199]. Cependant, il est parfois difficile de déterminer h_c avec précision, notamment lorsque l'échantillon est rugueux et que la profondeur de pénétration est limitée. Dans ce cas d'autres méthodes peuvent être appliquées. Guillonnet *et al.* [200] montrent par exemple que sous certaines hypothèses, la dérivée de h_c par rapport à h (dh_c/dh) est une information suffisante pour déterminer H et E . Les deux méthodes décrites ci-après seront utilisées pour notre application.

Modèle de Loubet

Dans le modèle de Loubet [199, 201], h_c est exprimé de la façon suivante :

$$h_c = \alpha (h_{r'} + h_0) \quad (3.16)$$

α est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur et qui prend en compte la formation éventuelle de bourrelet. Avec une pointe de type Berkovich, α est proche de 1,2 pour la plupart des matériaux [202, 203]. $h_{r'}$ est la profondeur de pénétration plastique de la pointe, liée à h par la relation :

$$h_{r'} = h - \frac{P}{S} \quad (3.17)$$

La valeur de $h_{r'}$ en $h = h_t$ est donnée par l'intersection de la tangente à la courbe de décharge (de pente S) avec l'axe des abscisses (figure 3.18(a)). h_0 est une correction apportée pour prendre en compte le fait que la pointe peut être émoussée et correspond à la hauteur de pointe manquante. Ce type de défaut de pointe a un impact important sur les mesures à faible pénétration. Pour déterminer h_0 , Loubet *et al.* proposent de s'appuyer sur le fait que, si E_c^* est indépendant de la profondeur d'indentation, alors S est proportionnel à $(h_{r'} + h_0)$. En effet, en combinant les équations (3.13), (3.15) et (3.16) il peut être démontré que :

$$S = 2 \alpha \tan(\theta) E_c^* (h_{r'} + h_0) \quad (3.18)$$

Ce comportement linéaire est observé sur la courbe $S(h_p)$ tracée en figure 3.21, obtenue à partir d'un essai d'indentation sur un échantillon de référence en silice fondue. Pour les faibles valeurs de h_p , la courbe s'écarte du comportement linéaire en raison de l'influence du défaut de pointe. h_0 est alors déterminé en prolongeant la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses. $(h_p + h_0)$ représente alors la déformation plastique qui aurait été obtenue avec une pointe sans défaut. Pour la pointe utilisée, $h_0 = 12 \text{ nm}$.

Connaissant h_0 , la hauteur de contact h_c est calculée à partir de la relation (3.16), ce qui permet de calculer A_c à partir de (3.15) puis E_c^* à partir de (3.13). H et E sont finalement calculés en appliquant respectivement les relations (3.12) et (3.14).

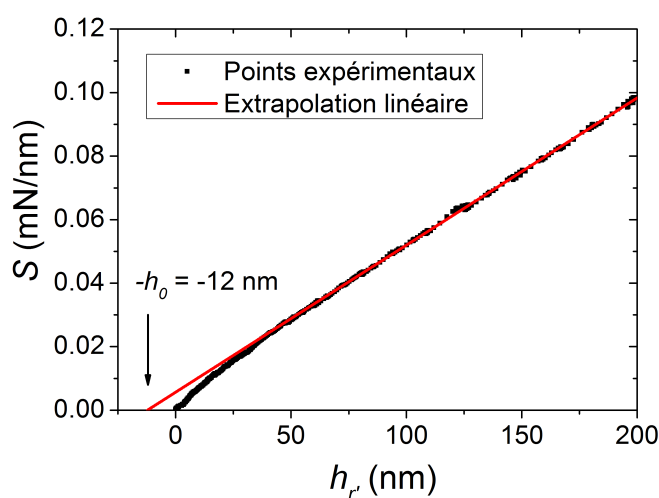


Figure 3.21 – Evolution de la raideur de contact en fonction de la profondeur de pénétration plastique obtenue par indentation sur un échantillon de référence en silice fondue. h_0 est déterminé en prolongeant la partie linéaire de la courbe et correspond à l'intersection avec l'axe de abscisses.

Méthode dh_c/dh appliquée au modèle de Loubet

Lorsque la surface indentée est rugueuse, une erreur peut être introduite sur h (et donc sur h_c) en raison d'une incertitude plus grande sur la détection de la surface de l'échantillon. En appliquant la méthode précédente, cela se traduit par une erreur significative sur la mesure pour les faibles pénétrations. Pour y remédier, Guillonnet *et al.* [200] montrent que lorsqu'un matériau homogène est indenté, h_c est une fonction linéaire de h . Par conséquent, dh_c/dh est indépendant de h et de h_0 . En effet, à partir des relations (3.12), (3.13) et (3.15), il est possible d'exprimer P et S en fonction de h_c :

$$P = H h_c^2 \pi \tan^2(\theta) \quad (3.19)$$

$$S = 2E_c^* h_c \tan(\theta) \quad (3.20)$$

L'expression de $h_c(h)$ déduite des relations (3.16) et (3.17) s'écrit :

$$h_c = \alpha \left(h - \frac{P}{S} + h_0 \right) \quad (3.21)$$

en remplaçant P et S par leurs expressions respectives (relations (3.19) et (3.20)) on obtient une nouvelle expression de h_c :

$$h_c = \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{H \pi \tan(\theta)}{2E_c^*} \right)^{-1} (h + h_0) \quad (3.22)$$

Pour un matériau homogène, H et E_c^* sont indépendants de h . On en déduit l'expression suivante pour dh_c/dh :

$$\frac{dh_c}{dh} = \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{H \pi \tan(\theta)}{2E_c^*} \right)^{-1} \quad (3.23)$$

Cette expression n'est valable que si H et E_c^* sont indépendants de h . En pratique, cette hypothèse est vérifiée en traçant l'évolution du rapport P/S^2 en fonction de h . A partir des expressions de P et S (équations (3.19) et (3.20)), P/S^2 s'écrit :

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi}{4} \frac{H}{E_c^{*2}} \quad (3.24)$$

Cette expression ne dépend que de H et E_c^* et doit donc être indépendante de h pour que la méthode soit applicable. L'évolution de P/S^2 obtenue lors d'essais d'indentation sur silice fondue, matériau parfaitement homogène, est représentée par exemple en figure 3.22. Le rapport P/S^2 est constant à partir de $h_j = 80$ nm et la méthode peut donc être appliquée pour $h > h_j$. Pour les profondeurs de pénétration inférieures, P/S^2 n'est pas constant en raison de l'imperfection géométrique de la pointe.

Par ailleurs, dh_c/dh peut être déterminé graphiquement à partir de la courbe $h_c(h)$, tracée comme définie dans le modèle de Loubet. Un exemple de courbe $h_c(h)$ obtenu sur silice fondue est donné en figure 3.23. En accord avec la théorie, cette fonction a un comportement linéaire. La valeur de dh_c/dh est obtenue par régression linéaire et est indépendante des erreurs faites sur h et h_0 car ces paramètres n'ont pas d'influence sur la pente de la droite. Connaissant dh_c/dh , il est alors possible de calculer E_c^* en combinant les équations (3.23) et (3.24) :

$$E_c^* = \frac{S^2}{2P \tan(\theta)} \left(\frac{1}{\frac{dh_c}{dh}} - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3.25)$$

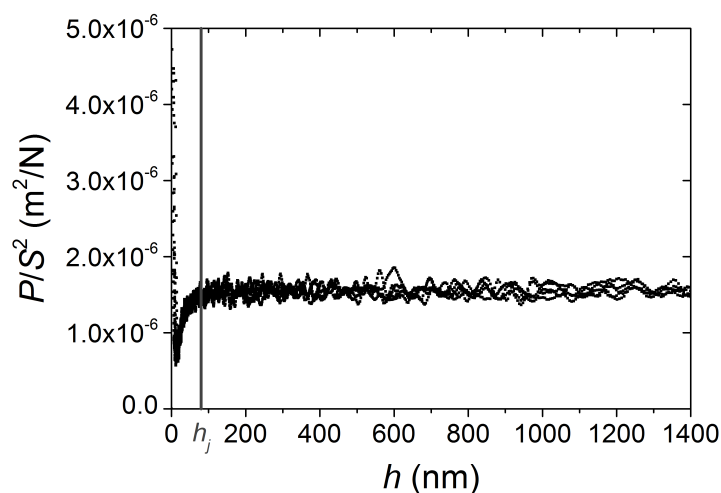


Figure 3.22 – Evolution du rapport de la force appliquée sur le carré de la raideur de contact en fonction de la profondeur de pénétration. Les courbes obtenues à partir de cinq essais d'indentation sur silice fondue sont superposées. Le trait vertical indique h_j , la profondeur limite en dessous de laquelle P/S^2 n'est plus constant.

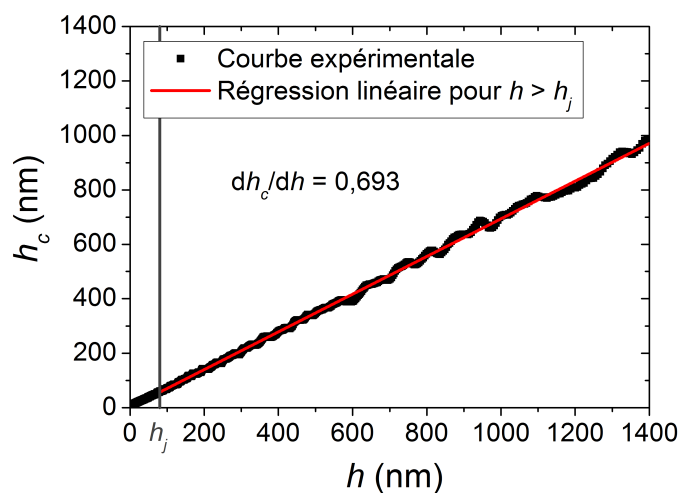


Figure 3.23 – Evolution de la hauteur de contact en fonction de la profondeur de pénétration lors d'un essai d'indentation sur silice fondue. La pente de la droite est obtenue par régression linéaire pour $h > h_j$.

Enfin, E est calculé à partir de la relation (3.14) et H est calculé avec la relation suivante :

$$H = \frac{4PE_c^{*2}}{\pi S^2} \quad (3.26)$$

Pour un matériau homogène les valeurs de E et H obtenues en appliquant la méthode de Loubet classique ou la méthode utilisant dh_c/dh doivent être les mêmes. Pour le

vérifier, les résultats obtenus sur silice fondue avec les deux méthodes sont comparés en figure 3.24. Les courbes calculées à partir de dh_c/dh présentent des variations avec une plus grande amplitude (comme constaté dans [200]) mais en moyenne les valeurs de E et H obtenues pour $h > h_j$ sont proches d'une méthode à l'autre : $E = 73,0$ GPa et $H = 9,8$ GPa par la méthode de Loubet classique tandis que $E = 74,2$ GPa et $H = 10,1$ GPa par la méthode utilisant dh_c/dh , ce qui correspond aux gammes de valeurs attendues pour la silice fondue ($E = 72,5$ GPa et $H = 8-10$ GPa d'après [204]).

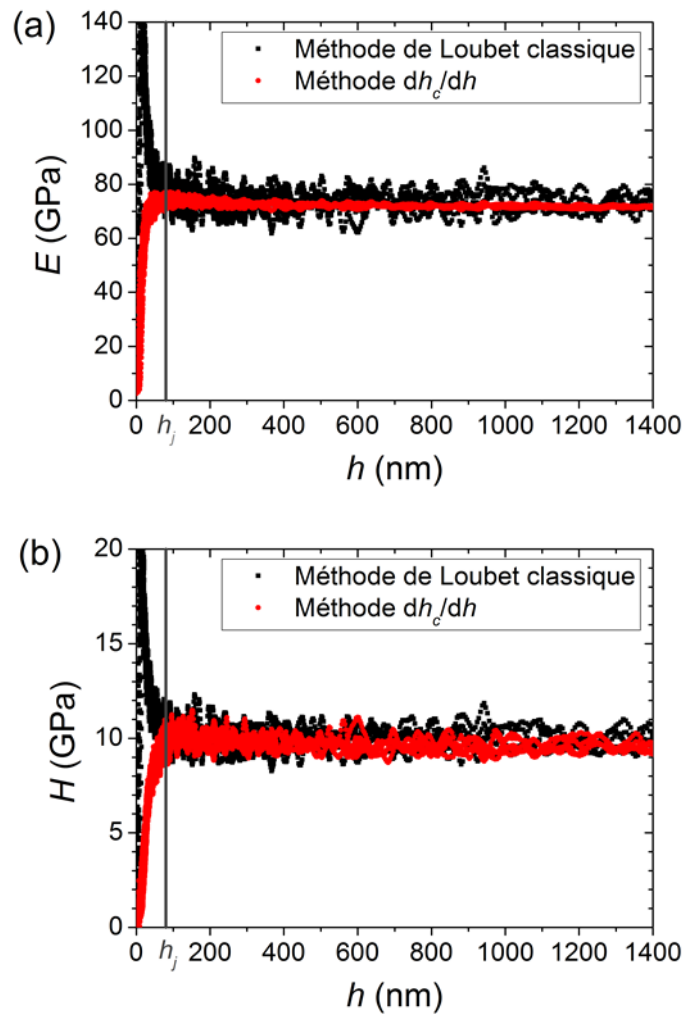


Figure 3.24 – Comparaison des valeurs (a) de module de Young et (b) de dureté obtenues en fonction de la profondeur de pénétration en appliquant la méthode de Loubet classique et la méthode utilisant dh_c/dh . Chaque courbe est la superposition des données calculées à partir de cinq essais d'indentation sur silice fondue (coefficient de Poisson utilisé : $\nu = 0,17$ [204]).

Ténacité et contraintes résiduelles des couches minces

La ténacité d'un matériau quantifie son aptitude à résister à la propagation de fissures sous l'effet de contraintes, à partir d'une fissure ou un défaut pré-existant. Sa définition exacte repose sur le concept de facteur d'intensité des contraintes K [204]. Sous l'action d'une force exercée sur une éprouvette fissurée, les contraintes générées dans le matériau sont plus élevées à proximité de l'extrémité de la fissure. Les valeurs de contraintes atteintes dans cette région dépendent de la taille de la fissure, de la force appliquée et du mode de chargement de l'éprouvette. Pour une situation donnée, le facteur d'intensité des contraintes caractérise l'intensité des contraintes à l'extrémité de la fissure. Si plusieurs sources de contraintes sont présentes, alors leurs facteurs K respectifs s'additionnent. Selon le critère de Griffith, la fissure pré-existante peut alors s'étendre si l'énergie élastique relaxée par la fissuration du matériau est supérieure à l'énergie nécessaire pour former cette fissure [205]. La fissure s'étend à partir d'une valeur critique de K notée K_c . K_c est appelé la ténacité et est propre à chaque matériau.

La détermination de la ténacité par nanoindentation repose sur la mesure des fissures radiales qui peuvent se former dans le matériau lors des essais. Ces fissures sont amorcées dans les angles de l'empreinte laissée par la pointe et se prolongent lorsque la force appliquée par l'indenteur augmente. Pour une pointe de Berkovich, la forme des fissures sous la surface de la couche est approximativement une semi-ellipse [206, 207] comme illustré en figure 3.25(a). La distance entre le centre de l'empreinte et l'extrémité extérieure des fissures est notée c et la distance entre le centre de l'empreinte et ses angles est notée a (figure 3.25(b)). Nous verrons dans la partie 5.2 que des fissures de ce type se forment lorsque le CIGS est indenté avec une force suffisante. Différentes méthodes ont été développées pour déterminer la ténacité des matériaux par nanoindentation [208]. Nous appliquerons ici la méthode développée par Thurn *et al.* [206]. Cette méthode prend en compte l'influence du substrat et des contraintes résiduelles de la couche sur la propagation des fissures et est donc particulièrement adaptée pour la mesure de la ténacité des couches minces comme le CIGS.

Lors de la pénétration de la pointe dans le matériau, les fissures se forment sous l'effet des contraintes en tension générées autour de la zone de déformation du matériau. Le facteur d'intensité K_i de ces contraintes est lié au module de Young E et à la dureté H du matériau, à la force appliquée P et à la longueur c par la relation [209] :

$$K_i = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.27)$$

où $\xi = 0,016$ pour une pointe de Berkovich. En remarquant que pour une pointe de

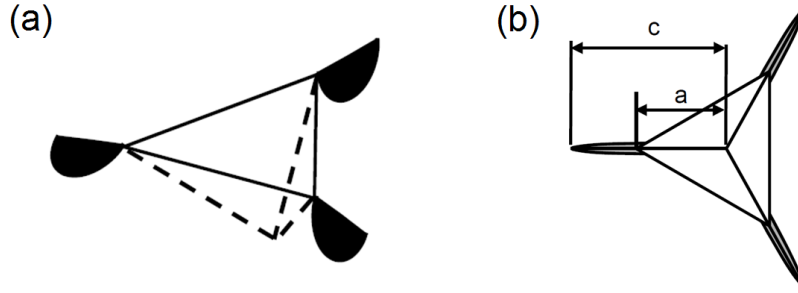


Figure 3.25 – Représentation (a) en perspective et (b) en vue de dessus de l’empreinte laissée par une pointe de Berkovich et des fissures radiales formées à l’extrémité des trois angles de l’empreinte [207].

Berkovich, la force P peut s’écrire (en écrivant A_c en fonction de a dans la relation (3.12)) :

$$P = \frac{3\sqrt{3}}{4} a^2 H \quad (3.28)$$

l’expression (3.27) prend alors la forme suivante :

$$K_i = \xi \frac{3\sqrt{3}}{4} (EH)^{1/2} \frac{a^2}{c^{3/2}} \quad (3.29)$$

On retrouve une relation de la même forme que celle donnée par Thurn *et al.* dans le cas d’une pointe de Vickers (pointe pyramidale à quatre faces) [206].

Sous l’effet des contraintes résiduelles σ_0 de la couche (en tension ou en compression) une contribution K_j s’ajoute au facteur d’intensité des contraintes. K_j est donné par [210] :

$$K_j = \psi \sigma_0 c^{1/2} \quad (3.30)$$

où $\psi = 1,21$ pour des fissures radiales [206]. Le facteur d’intensité des contraintes total K à l’extrémité des fissures est obtenu en additionnant ses deux contributions : $K = K_i + K_j$. K augmente au fur et à mesure que la pointe de l’indenteur s’enfonce et les fissures se développent lorsque K atteint la ténacité K_c du matériau. A l’équilibre (après retrait de la pointe) la ténacité peut alors être évaluée en posant $K_c = K$:

$$K_c = \xi \frac{3\sqrt{3}}{4} (EH)^{1/2} \frac{a^2}{c^{3/2}} + \psi \sigma_0 c^{1/2} \quad (3.31)$$

On peut alors déduire de l'expression (3.31) une relation entre les longueurs a et c :

$$a^2 = \frac{4}{\xi 3 \sqrt{3} (EH)^{1/2}} \left(K_c c^{3/2} - \psi \sigma_0 c^2 \right) \quad (3.32)$$

Notons qu'en l'absence de contrainte résiduelle, l'équation (3.32) indique que la longueur c est proportionnelle à $a^{4/3}$.

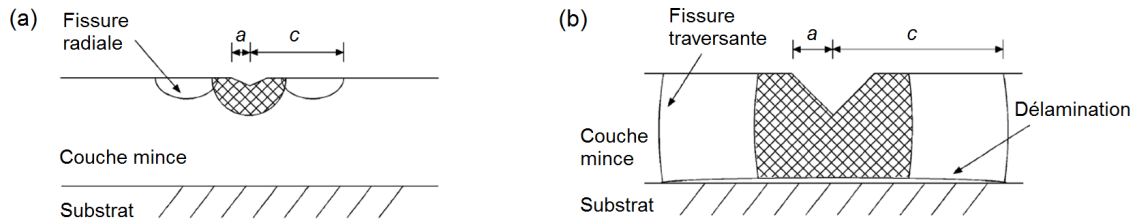


Figure 3.26 – Schéma illustrant la propagation de fissures dans une couche mince lors de l'indentation avec une pointe de Vickers (choisie ici pour faciliter la représentation en coupe). La zone hachurée représente la zone de déformation plastique du matériau. En (a) la profondeur de pénétration de la pointe est faible et la zone de déformation plastique ne traverse pas la couche. La propagation des fissures n'est pas influencée par le substrat. En (b) la profondeur de pénétration est plus importante. La zone de déformation plastique et les fissures traversent la couche [206].

Ce modèle décrit la formation de fissures semi-elliptiques dans les matériaux massifs et peut s'appliquer à l'indentation de couches minces à condition que la profondeur de pénétration soit suffisamment faible pour que le substrat ne perturbe pas la propagation des fissures. Ce mode de propagation des fissures dans les couches minces sera appelé « mode semi-elliptique » et est représenté en figure 3.26(a). Pour des profondeurs plus importantes, la distribution des contraintes dans la couche est modifiée sous l'influence du substrat. D'après Thurn *et al.*, si la dureté et la ténacité du matériau indenté sont plus faibles que celles du substrat (ou de la couche sous-jacente), alors les fissures ne se propagent pas dans le substrat et s'étendent latéralement à travers toute l'épaisseur de la couche mince, avec un phénomène de délamination de la couche. Ce mode de propagation des fissures sera appelé « mode traversant » et est représenté en figure 3.26(b). L'expression du facteur d'intensité des contraintes pour le mode traversant est donné par l'expression [206] :

$$K'_i = \gamma \frac{(EH^2)^{1/3}}{d_c} \frac{a^2}{c^{1/2}} \quad (3.33)$$

où d_c est l'épaisseur de la couche et γ est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur et des propriétés élastoplastiques de la couche mince. Comme précédemment,

une contribution K'_j s'ajoute à K'_i en raison des contraintes résiduelles de la couche :

$$K'_j = \psi' \sigma_0 d_c^{1/2} \quad (3.34)$$

ψ' vaut 1,4 pour des fissures traversant la couche [211]. K'_j ne dépend plus de c mais de l'épaisseur de la couche d_c . Le facteur d'intensité des contraintes total est donné par $K' = K'_i + K'_j$. On en déduit une nouvelle expression de la ténacité K_c valable pour la propagation de fissures traversantes en posant $K_c = K'$:

$$K_c = \gamma \frac{(EH^2)^{1/3}}{d_c} \frac{a^2}{c^{1/2}} + \psi' \sigma_0 d_c^{1/2} \quad (3.35)$$

La relation (3.35) peut être ré-écrite de manière à exprimer a en fonction de c :

$$a^2 = \frac{1}{\gamma} \left[\frac{d_c (K_c - \psi' \sigma_0 d_c^{1/2})}{(EH^2)^{1/3}} \right] c^{1/2} \quad (3.36)$$

L'expression entre crochets est une constante. D'après cette relation, on s'attend donc à observer une évolution de a^2 proportionnelle à $c^{1/2}$ lorsque les fissures traversent l'épaisseur de la couche indentée.

Pour déterminer la ténacité du CIGS, des essais seront réalisés à la surface du matériau avec différentes profondeurs maximales h_t . Pour chaque indent seront mesurées au MEB la dimension caractéristique de l'empreinte a et, pour les indents présentant des fissures, la longueur c entre le centre de l'indent et l'extrémité extérieure des fissures. La profondeur à partir de laquelle la propagation des fissures passe du mode semi-elliptique au mode traversant sera déterminée en observant un changement de comportement sur la courbe $c(a)$. Pour le mode semi-elliptique (indents peu profonds), la relation (3.32) prévoit que c soit proportionnel à $a^{4/3}$ si la couche n'a pas de contrainte résiduelle tandis que la relation (3.36) prévoit un comportement de c proportionnel à a^4 pour le mode traversant (indents profonds). Le module de Young E et la dureté H du matériau ayant tous deux été préalablement mesurés, une régression de la courbe $a^2(c)$ à partir de la relation (3.32) sera ensuite appliquée pour les valeurs de c qui correspondent au mode de propagation semi-elliptique des fissures. Nous en déduirons simultanément la valeur de K_c et de σ_0 . Une régression de $a^2(c)$ à partir de la relation (3.36) pour les valeurs de c correspondant au mode traversant (en injectant les valeurs de K_c et de σ_0 précédemment obtenues) permettra ensuite de vérifier la cohérence des résultats.

3.2.5 Contraintes résiduelles par profilométrie

Un profilomètre à stylet Dektak 8 (Veeco) a été utilisé pour déterminer l'épaisseur ainsi que les contraintes résiduelles des couches de Mo et de CIGS par la méthode du rayon de courbure (R). Le profilomètre mesure le profil de hauteur de l'échantillon le long d'un segment passant par le centre de l'échantillon. R est ensuite calculé en tout point du segment par un programme interne à l'équipement. Par convention, R est positif pour une courbure concave et négatif pour une courbure convexe. Les contraintes sont calculées à partir de R en tout point du segment en adaptant la formule de Stoney (rappelée dans la partie 3.2.5) pour deux cas particuliers utiles à notre étude : le cas d'une couche mince déposée sur un substrat non circulaire (cas du Mo déposé sur verre) et le cas de 2 couches minces déposées sur un substrat non circulaire (cas de l'empilement CIGS/Mo déposé sur verre).

Cas d'une couche mince sur un substrat

Après dépôt, les couches minces possèdent des contraintes résiduelles dont l'origine peut être liée à une différence de dilatation thermique entre la couche et le substrat, à un désaccord de maille cristalline, à la microstructure des couches ou encore à des défauts cristallins. Ces contraintes dépendent des conditions de dépôt et peuvent être des contraintes de tension ou de compression. Pour un substrat suffisamment rigide, ces contraintes n'ont pas ou peu d'influence sur la forme de la structure couche/substrat. En revanche, dans le cas de substrats flexibles, les contraintes résiduelles provoquent une déformation de la structure favorable à une relaxation partielle des contraintes de la couche (figure 3.27).

Si le substrat est circulaire et si les contraintes sont isotropes dans le plan de la couche,

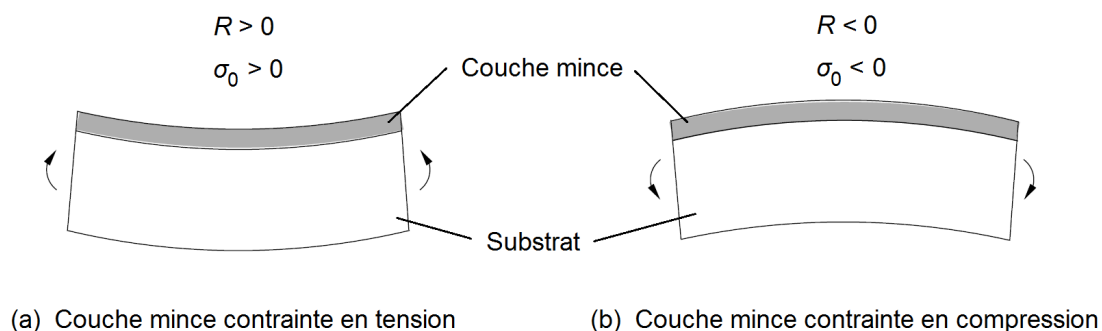


Figure 3.27 – Courbure du substrat pour des contraintes (a) de tension et (b) de compression (adapté de [212]).

la structure adopte une courbure sphérique (figure 3.28(a)). La valeur des contraintes résiduelles de la couche ($\sigma_{0,sphé}$) peut alors être calculée à partir du rayon de courbure du substrat (unique en tout point pour une courbure sphérique) en appliquant la formule de Stoney [212] :

$$\sigma_{0,sphé} = \frac{E_s d_s^2}{6(1-\nu_s) d_c} \left(\frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pré}} \right) \quad (3.37)$$

où d_s , E_s et ν_s sont respectivement l'épaisseur, le module de Young, le coefficient de Poisson du substrat. d_c est l'épaisseur de la couche. $R_{pré}$ et R_{post} sont les rayons de courbure du substrat avant et après dépôt de la couche mince. $1/R_{post} = 0$ pour un substrat plan avant dépôt.

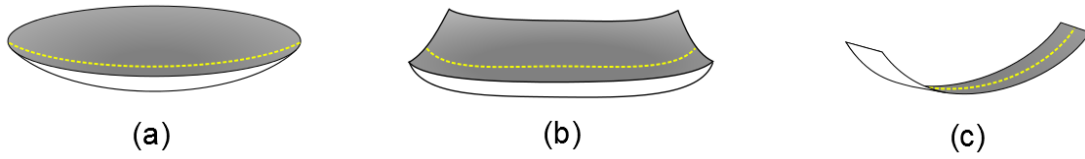


Figure 3.28 – Schémas illustrant la forme adoptée par un échantillon sous l'effet de contraintes dans le cas d'un substrat (a) circulaire, (b) carré et (c) rectangulaire à fort rapport d'aspect (ou en bande). Le rayon de courbure mesuré le long de la ligne en pointillé est constant dans les cas (a) et (c), pour lesquels les échantillons ont une forme respectivement sphérique et cylindrique, mais pas dans le cas (b).

Dans le cas des substrats en verre ultra-fin (de forme carrée), le rayon de courbure de l'échantillon n'est pas constant (figure 3.28(b)) et la formule de Stoney n'est pas valable. Pour appliquer la méthode du rayon de courbure, la solution consiste à utiliser des substrats rectangulaires à rapport d'aspect élevé (*i.e.* avec une longueur grande par rapport à la largeur). De cette façon, la structure se courbe uniquement dans la direction de la longueur (figure 3.28(c)) et adopte une courbure cylindrique (et non sphérique). La valeur moyenne des contraintes résiduelles de la couche ($\sigma_{0,cyl}$) est alors déterminée en appliquant une formule de Stoney adaptée au cas où la courbure est cylindrique [213] :

$$\begin{aligned} \sigma_{0,cyl} &= \frac{E_s d_s^2}{6(1-\nu^2) d_c} \left(\frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pré}} \right) \frac{(1-\chi\eta^2)^2 + 4\chi\eta(1+\eta)^2}{(1+\eta)} \\ &= \sigma_{0,sphé} \frac{(1-\chi\eta^2)^2 + 4\chi\eta(1+\eta)^2}{(1+\nu)(1+\eta)} \end{aligned} \quad (3.38)$$

où χ est le rapport des modules de Young de la couche mince et du substrat ($\chi = E_c/E_s$) et η est le rapport des épaisseurs de la couche mince et du substrat ($\eta = d_c/d_s$). On reconnaît l'expression de $\sigma_{0,sphé}$, multipliée par un terme qui dépend des propriétés du substrat et de

la couche mince. Dans cette formule, le substrat et la couche mince sont supposés avoir un coefficient de Poisson identique (ν). Comme précédemment (partie 3.2.4), ν est fixé à 0,3.

Cas de deux couches minces superposées sur un substrat

Dans le cas où deux couches sont déposées, la courbure du substrat résulte de l'addition des forces exercées par chaque couche. Cette propriété permet d'appliquer le principe de superposition de Stoney [212], selon lequel les contraintes σ_A et σ_B de deux couches A et B d'épaisseurs d_A et d_B déposées sur un substrat sont liées à la contrainte moyenne sur l'ensemble des deux couches (σ_{A+B}) par la relation :

$$\sigma_{A+B} = \frac{\sigma_A d_A + \sigma_B d_B}{d_A + d_B} \quad (3.39)$$

Si la première couche déposée est la couche A, alors σ_A peut être déterminée avant le dépôt de la couche B et σ_{A+B} est déterminée après dépôt de la couche B en appliquant la formule de Stoney avec $d_c = d_A + d_B$. La contrainte σ_B peut alors être calculée à partir de l'équation 3.39.

Pour calculer σ_{A+B} dans le cas d'une courbure cylindrique (formule 3.38), un module de Young équivalent E_{A+B} doit être utilisé pour prendre en compte l'élasticité des deux couches A et B. Les deux couches étant déformées en parallèle (cas d'iso-déformation), leur module de Young équivalent est donné d'après K. S. Ravichandran par [214] :

$$E_{A+B} = \frac{E_A d_A + E_B d_B}{d_A + d_B} \quad (3.40)$$

où E_A et E_B sont respectivement les modules de Young des couches A et B. Cette fois encore, σ_{A+B} sera calculé en fixant ν à 0,3, pour les raisons évoquées plus haut.

Chapitre 4

Cellules CIGS sur verre ultra-fin

Sommaire

4.1	Influence du substrat sur les propriétés des cellules	86
4.1.1	Propriétés photovoltaïques	86
4.1.2	Caractérisation de l'absorbeur	89
4.2	Apport de Na depuis le contact arrière	94
4.2.1	Couche barrière en SiN_x	94
4.2.2	Contact arrière en bicouche	96
4.2.3	Caractérisation des cellules	98
4.3	Tests de flexion	101
4.3.1	Premiers tests	102
4.3.2	Comportement asymptotique	109
4.3.3	CIGS déposé par coévaporation en 1 étape	111
4.4	Conclusion du chapitre	114

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'utilisation de substrats flexibles pour la fabrication de cellules CIGS pouvait soulever des difficultés de différentes natures selon les substrats et limiter les performances des cellules par rapport à des cellules fabriquées sur verre sodocalcique. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la compatibilité du verre ultra-fin en tant que substrat pour la fabrication de cellules CIGS et de déterminer la limite de flexibilité des cellules. Dans une première partie, des cellules fabriquées dans des conditions standard de dépôt sont caractérisées et comparées à des cellules fabriquées sur verre sodocalcique. En deuxième partie est reportée une étude visant à améliorer le rendement des cellules à partir des observations faites en première partie. Nous verrons que l'optimisation des cellules passe par le contrôle de l'apport en sodium dans le CIGS, comme pour les autres substrats flexibles. En troisième partie, le comportement des

cellules lors de flexions mécaniques répétées est étudié afin de mettre en évidence une éventuelle dégradation des performances ainsi qu'un rayon de courbure minimum de flexion.

4.1 Influence du substrat sur les propriétés des cellules

Dans cette partie sont comparées les propriétés de cellules fabriquées sur verre ultra-fin (UTG) avec celles de cellules fabriquées sur verre sodocalcique (SLG) avec le même procédé, détaillé dans la partie 3.1. Pour ces échantillons, l'électrode en Mo est déposée dans l'équipement Perkin Elmer. Dans un premier temps, les caractéristiques photovoltaïques des cellules sont évaluées par des mesures courant-tension sous illumination. Les propriétés des matériaux absorbeurs sont ensuite analysées.

4.1.1 Propriétés photovoltaïques

J-V sous éclairement

Les caractéristiques électriques et le rendement (η) des cellules mesurés sur trois échantillons fabriqués sur UTG et trois échantillons fabriqués sur SLG sont reportés dans le tableau 4.1. Pour chaque type de substrat, la comparaison des trois échantillons rend compte de la répétabilité des performances obtenues lorsque le substrat et les conditions de dépôt sont fixés. Sur SLG, le rendement moyen des échantillons calculé sur 18 cellules varie entre 11,3 et 12,1 % et le rendement le plus élevé varie entre 12,3 et 12,8 %. Ces valeurs montrent que le rendement des cellules est reproductible avec une variation relative de l'ordre de 10 %. Une variabilité du même ordre est observée sur les rendements des échantillons fabriqués sur UTG. Pour chaque échantillon, l'écart entre la valeur moyenne et la valeur maximum du rendement est lié à l'inhomogénéité des dépôts sur la surface de l'échantillon. La principale source de variation des rendements identifiée est l'inhomogénéité de la composition du CIGS, déposé de manière statique à partir de sources excentrées (voir partie 3.1.4).

Pour chaque type de substrat, la moyenne de chaque paramètre sur les trois échantillons est également indiquée dans le tableau 4.1. On constate que le rendement maximum des cellules fabriquées sur UTG vaut en moyenne de 10,5 %, ce qui constitue une diminution relative de plus de 16 % par rapport au rendement maximum des cellules fabriquées sur SLG (12,6 % en moyenne). Cet écart est attribué principalement à des valeurs de V_{OC} et de J_{SC} plus faibles, et dans une moindre mesure à un FF plus faible. Les courbes $J - V$ des cellules de plus haut rendement des échantillons SLG-1 et UTG-1 sont représentées en figure 4.1. Ces courbes sont représentatives des caractéristiques des

Tableau 4.1 – Comparaison des propriétés électriques et du rendement (η) des cellules fabriquées avec le même procédé sur verre ultra-fin (UTG) et sur verre sodocalcique (SLG). Le premier nombre correspond à la moyenne calculée sur les 18 cellules de l'échantillon et le nombre entre parenthèses concerne la cellule dont le rendement est le plus élevé sur l'échantillon. Pour chaque type de substrat, la moyenne des valeurs calculées sur les trois échantillons est également indiquée.

Substrat	Référence échantillon	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
SLG (1,1 mm)	SLG-1	569 (571)	31,1 (32,7)	65,3 (65,8)	11,6 (12,3)
	SLG-2	566 (581)	30,8 (33,8)	64,6 (65,5)	11,3 (12,8)
	SLG-3	573 (579)	32,0 (32,5)	65,8 (67,3)	12,1 (12,7)
	Moyenne SLG	569 (577)	31,3 (33,0)	65,2 (66,2)	11,7 (12,6)
UTG (0,1 mm)	UTG-1	537 (544)	30,4 (31,2)	63,5 (66,1)	10,4 (11,2)
	UTG-2	520 (519)	28,5 (29,7)	64,6 (65,0)	9,6 (10,0)
	UTG-3	539 (542)	29,5 (30,1)	61,7 (63,2)	9,8 (10,3)
	Moyenne UTG	532 (535)	29,5 (30,3)	63,3 (64,8)	9,9 (10,5)

cellules fabriquées sur chacun des deux types de substrat et illustrent les écarts de V_{OC} et de J_{SC} reportés précédemment.

Ces résultats montrent que le substrat en verre ultra-fin utilisé entraîne une diminution significative des performances des cellules par rapport au verre sodocalcique. Des mesures complémentaires ont été réalisées afin d'expliquer cette différence.

Rendement quantique externe (EQE)

Sur la figure 4.2(a) sont comparées les courbes d'EQE des cellules de plus haut rendement des échantillons SLG-2 et UTG-2. La densité de courant de court-circuit J_{SC} , calculée à partir de chaque courbe en appliquant la relation (2.10) avec $V = 0$ V, est de 31,3 mA/cm² pour UTG-2 et de 33,5 mA/cm² pour SLG-2. Cet écart est lié aux valeurs d'EQE globalement plus faibles pour l'échantillon UTG-2 et confirme la tendance observée à partir des mesures $J - V$ sous illumination.

Ces mesures d'EQE montrent également un décalage vers les plus faibles longueurs d'onde du seuil d'absorption de l'échantillon UTG-2 (situé dans l'infrarouge) par rapport à l'échantillon SLG-2, indiquant que le gap minimum du CIGS est plus grand pour l'échantillon UTG-2. L'augmentation du gap minimum du CIGS déposé sur Mo/UTG

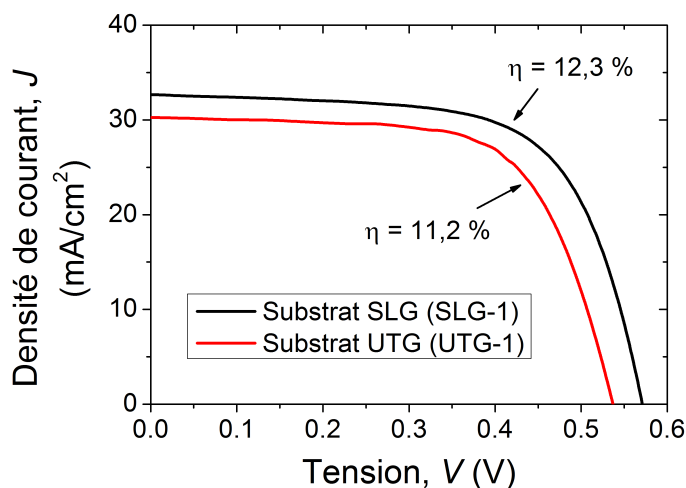


Figure 4.1 – Comparaison des courbes $J-V$ mesurées sous illumination (spectre AM1.5, 1000 W/m^2) sur les cellules de plus haut rendement des échantillons SLG-1 et UTG-1.

par rapport à celui du CIGS déposé sur Mo/SLG est observé pour les six échantillons du tableau 4.1. Pour estimer la valeur du gap minimal de chaque absorbeur, la dérivée de l'EQE par rapport à l'énergie (E) des photons est tracée en figure 4.2(b). Les courbes présentent trois pics distincts pour l'échantillon SLG-2 et un pic principal avec deux épaulements pour l'échantillon UTG-2. Ces pics sont attribués aux variations de gap dans l'absorbeur en raison du profil de concentration en Ga à double gradient, caractéristique du CIGS déposé par coévaporation en 3 étapes. Cette explication est confortée par le fait qu'un seul pic soit présent lorsque le CIGS est déposé par coévaporation en 1 étape, comme le montre la figure 3.12. Dans ce cas le profil de concentration en Ga est plat, conduisant à un gap constant sur l'épaisseur de l'absorbeur. Le gap minimum de l'absorbeur, qui correspond à l'abscisse du premier pic de la courbe $d(EQE)/dE$ tracée en fonction de E , vaut d'après la figure 4.2(b) 1,07 eV pour l'échantillon SLG-2 et 1,10 eV pour l'échantillon UTG-2. Le fait que les trois pics soient plus espacés pour SLG-2 pourrait indiquer une variation plus prononcée du taux de Ga dans l'absorbeur. Le décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde lorsque la distribution de Ga est plus dispersée a déjà été reportée [215, 216]. Pour vérifier cette hypothèse, une analyse comparative des absorbeurs des deux types d'échantillon est maintenant présentée.

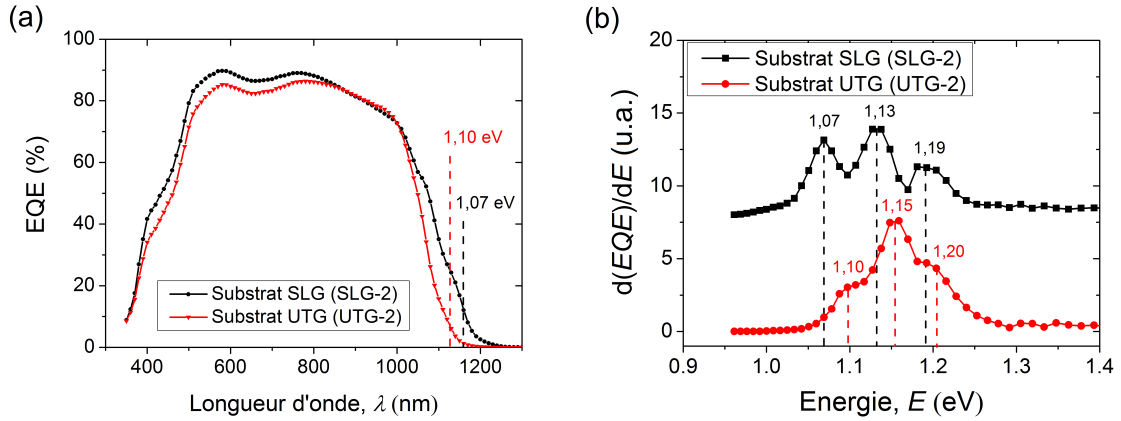


Figure 4.2 – (a) Comparaison de l’EQE des cellules de plus haut rendement des échantillons SLG-2 et UTG-2. (b) Dérivée de l’EQE par rapport à l’énergie E des photons. Les valeurs reportées en (a) correspondent au gap minimum de l’absorbeur de chaque échantillon, déterminé à partir de (b).

4.1.2 Caractérisation de l’absorbeur

Composition chimique

L’empilement CIGS/Mo a été déposé à nouveau sur un verre ultra-fin et sur un verre sodocalcique avec les mêmes conditions de dépôt du Mo et du CIGS que pour les échantillons caractérisés en partie 4.1.1. Chacun des deux échantillons a ensuite été divisé en plusieurs morceaux afin d’analyser la composition globale du CIGS par spectrométrie optique à plasma induit (ICP-OES) d’une part et le profil de composition sur l’épaisseur de la couche par spectroscopie optique de décharge lumineuse (GD-OES) d’autre part. La concentration atomique en Cu, In, Ga, Se et Na des deux couches de CIGS mesurée par ICP-OES (mesure effectuée par le laboratoire EAG, Tournefeuille, France) est reportée dans le tableau 4.2. Pour cette analyse, l’échantillon est plongé dans une solution d’acide nitrique pour dissoudre le CIGS. Cette solution est capable de dissoudre également le Mo mais avec une vitesse plus lente [217]. Une fois le CIGS dissout, l’échantillon est retiré de la solution afin que le Na présent dans la couche de Mo ne soit pas introduit dans la solution. La concentration en Mo dans la solution a également été mesurée afin de s’assurer de la sélectivité de la gravure. La concentration en Mo par rapport aux éléments dissouts représentait 0,33 % at. dans le cas du substrat en SLG et 14,14 % at. dans le cas du substrat en UTG. Dans le premier cas, la quantité de Mo dissoute est considérée comme suffisamment faible et le sodium présent en solution est supposé provenir uniquement du CIGS. Dans le second cas, la quantité de Mo dissoute est plus élevée, cependant le tableau 4.2 montre que la concentration en Na mesurée est presque nulle. La gravure partielle du Mo est donc sans conséquence sur la détermination

de la concentration en Na dans le CIGS.

Tableau 4.2 – Composition atomique des couches de CIGS déposées sur Mo/SLG et sur Mo/UTG mesurée par ICP-OES.

Substrat	[Cu] (%at.)	[In] (%at.)	[Ga] (%at.)	[Se] (%at.)	[Na] (%at.)	Cu/III (%)	Ga/III (%)
SLG	23,62	17,80	8,00	50,34	0,24	91,55	31,01
UTG	24,71	17,60	7,72	49,96	0,01	97,59	30,50

Les deux couches ont des compositions pauvres en Cu, avec toutefois un taux Cu/III plus élevé dans le cas du substrat en UTG. Dans les deux cas le taux Ga/III est proche de 31 % et la concentration en Se est proche de 50 %. Notons que la concentration en Se peut être sous estimée en raison de la possible formation de H₂Se gazeux lors de la dissolution du CIGS en solution acide. Une différence importante est constatée sur la concentration en Na. Dans le cas du substrat en SLG, une concentration de 0,24 % at. est mesurée et est attribuée à la diffusion du Na depuis le substrat. Cette valeur est élevée par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature (typiquement 0,1 % at. [18]) et pourrait être ajustée en modifiant la densité de l'électrode arrière. En revanche, dans le cas du substrat en UTG, la quantité de Na détectée est presque nulle malgré la gravure partielle du Mo. Le verre UTG utilisé contient pourtant du Na₂O à hauteur de 6,4 % massique (tableau 3.1) et l'électrode de Mo est déposée dans les mêmes conditions que pour l'échantillon sur SLG. L'absence de Na dans le CIGS indique donc que le Na contenu dans le verre ultra-fin diffuse très peu. Ceci peut s'expliquer par la nature différente de ce verre par rapport au verre sodocalcique et par le fait qu'il soit trempé par échange ionique, ce qui peut entraîner une baisse de concentration en Na en surface du verre.

Les concentrations élémentaires mesurées par ICP-OES ont été utilisées pour calibrer un équipement de GD-OES. Une mesure quantitative du profil de composition des couches de CIGS de chacun des deux échantillons a ainsi pu être effectuée (dans une région de l'échantillon différente de la zone analysée par ICP-OES). Le profil du taux de Cu et du taux de Ga sont représentés en figure 4.3(a) et le profil de concentration en Na est représenté en figure 4.3(b). Le signal du Mo est indiqué pour repérer l'interface CIGS/Mo. Au moment de la mesure, les paramètres de gravure de la couche n'étaient pas encore optimisés. Ceci se traduit par une vitesse d'érosion du CIGS non uniforme sur la surface du cratère, ce qui explique l'apparition progressive du Mo. Ces mesures montrent une diminution du taux de Cu en surface du CIGS dans le cas du substrat en SLG. Dans le cas du substrat en UTG, cette diminution est moins prononcée, en accord avec le taux

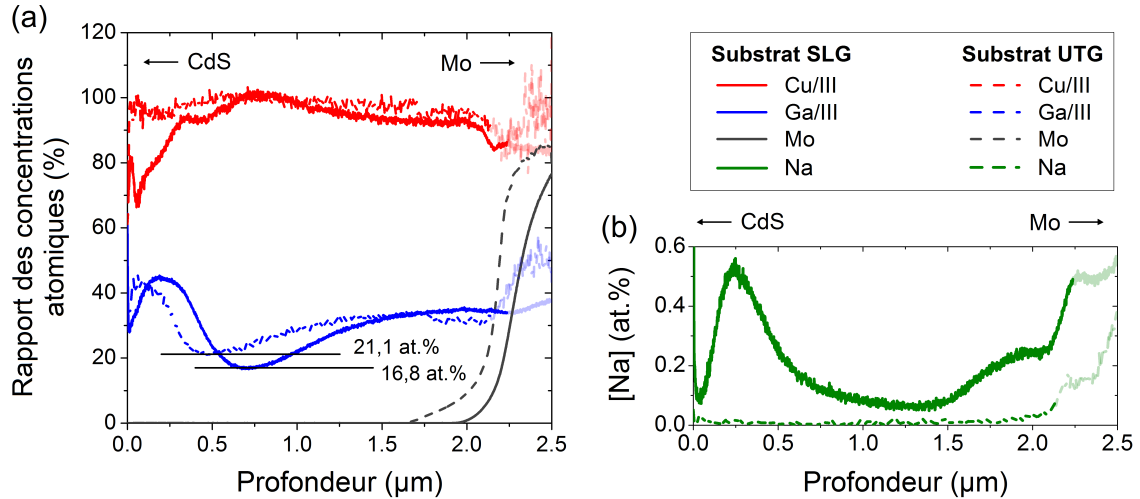


Figure 4.3 – Mesures quantitatives par GD-OES du profil des taux Ga/III et Cu/III (a) et de la concentration en Na (b) en fonction de la profondeur d'érosion pour des couches de CIGS déposées sur Mo/SLG et sur Mo/UTG. Les couleurs pâles correspondent aux valeurs pour lesquelles la calibration de l'équipement n'est plus valable en raison de l'apparition du signal du Mo.

de cuivre plus élevé mesuré en ICP-OES. Le taux de Cu globalement élevé dans ce cas est lié à un apport insuffisant des éléments In et Ga lors de l'étape 3 du dépôt du CIGS, attribué à un problème de reproductibilité des dépôts. Cela se traduit par une épaisseur de CIGS plus faible (2,03 μm mesuré par profilométrie contre 2,25 μm dans le cas du substrat en SLG) et par la position du minimum du taux de Ga plus proche de la surface du CIGS dans le cas du substrat en UTG (0,4 μm contre 0,7 μm dans le cas du substrat en SLG). On remarque aussi que la valeur minimale du taux de Ga est différente dans les deux cas : 21,1 % at. pour le substrat en UTG et 16,8 % at. pour le substrat en SLG, correspondant respectivement à des valeurs de largeur de bande interdite de 1,14 eV et 1,12 eV (calculées en appliquant la formule (2.13)). Comme les mesures d'EQE, ces valeurs indiquent que le gap minimum du CIGS déposé sur Mo/UTG est plus grand que le gap du CIGS déposé sur Mo/SLG.

Comme le montre la figure 4.3(b), le signal de Na est négligeable dans le cas du substrat en UTG alors que le Na est nettement présent dans le cas du substrat en SLG, avec une concentration plus importante en surface et près du contact arrière que dans le milieu de la couche. Or il est connu que l'inter-diffusion du Ga et de l'In est plus faible en présence de Na [35, 36, 94, 97, 98]. Ceci peut expliquer la différence de distribution du Ga dans la couche déposée sur Mo/UTG : en l'absence de Na, l'inter-diffusion du Ga et de l'In est plus importante, conduisant à un profil de Ga plus plat. Comme expliqué

dans la partie 2.1.3, le Na a également des effets bénéfiques sur les propriétés électriques du CIGS qui permettent d'améliorer le V_{OC} des cellules. L'absence de Na dans le cas du substrat en UTG peut donc expliquer la diminution du V_{OC} par rapport aux cellules de référence sur substrat en SLG.

Orientation cristalline

Une partie des échantillons SLG-2 et UTG-2 a été plongée dans l'acide chlorhydrique de concentration 10 % afin de graver chimiquement les couches fenêtres et la couche tampon. L'orientation cristalline des couches de CIGS a ensuite été analysée par DRX.

Le diffractogramme des rayons X des couches de CIGS déposées sur Mo/SLG (échantillon SLG-2) et sur Mo/UTG (échantillon UTG-2) est représenté en figure 4.4. Pour faciliter leur comparaison, l'intensité des signaux est normalisée par rapport à l'intensité maximale du pic de diffraction des plans (110) du Mo. Dans la structure chalcopryrite du CIGS, la distance interréticulaire entre plans d'une même famille d'indices de Miller (hkl) diminue lorsque le taux de Ga augmente. Par conséquent, pour une famille de plans donnée, l'angle de diffraction 2θ augmente lorsque Ga/III augmente [218]. Chaque pic de diffraction du CIGS est donc compris entre deux valeurs de 2θ correspondant aux composés CuInSe_2 (pour le minimum) et CuGaSe_2 (pour le maximum). D'après la loi de Vegard et en accord avec les données des fiches ICDD des composés CIGS de taux Ga/III différents, les paramètres de maille de la structure cristalline du CIGS évoluent linéairement avec le taux Ga/III. Par conséquent, la position des pics évolue de façon approximativement linéaire entre les pics du CIS et du CGS en fonction du taux Ga/III. Les angles correspondant aux plans (112), (220/204) et (116/312) des composés CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ et CuGaSe_2 sont indiqués comme repères sur la figure 4.4, d'après la fiche ICDD de chaque composé.

Nous avons vu précédemment que les couches de CIGS présentaient un double gradient de Ga. Cela se traduit sur le diffractogramme par un élargissement des pics de diffraction par rapport aux pics d'un CIGS homogène. A titre de comparaison, le diffractogramme d'une couche de CIGS déposée par coévaporation en 1 étape, et donc sans gradient de Ga, est représenté en figure 3.7 (partie 3.2.1). Sur la figure 4.4, on remarque que la base des pics de diffraction du CIGS est plus grande pour l'échantillon SLG-2 que pour l'échantillon UTG-2, en raison d'un épaulement des pics du côté des faibles valeurs angulaires. Ceci est cohérent avec les observations faites précédemment : l'échantillon réalisé sur SLG présente un gradient de composition plus prononcé, résultant en une plus large gamme de compositions en Ga. En particulier le taux de Ga minimum est plus faible pour cet échantillon que pour l'échantillon réalisé sur UTG. L'épaulement

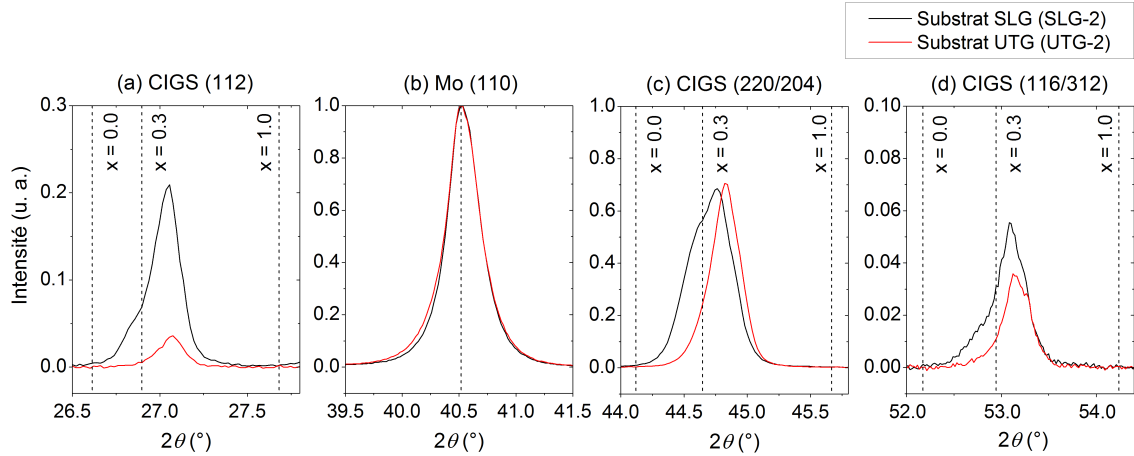


Figure 4.4 – Comparaison des diffractogrammes de rayons X mesurés sur les échantillons SLG-2 et UTG-2, normalisés par rapport à l'intensité maximum du pic de diffraction des plans (110) du Mo (b). Les autres pics représentés correspondent aux familles de plans cristallins du CIGS : (112) en (a), (220/204) en (c) et (116/312) en (d). Les pointillés verticaux indiquent la position de ces pics pour le composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec $x = 0,0, 0,3$ et $1,0$ (données respectivement par les fiches ICDD n° 04-016-4109, 00-035-1102 et 00-031-0456). La position du pic de diffraction des plans (110) du Mo est également indiquée en (b), d'après la fiche ICDD n° 04-014-7435.

présent sur les pics de l'échantillon SLG-2 (et absent pour l'échantillon UTG-2) est attribué à cette région pauvre en Ga. On remarque également que l'intensité du pic (112) est plus faible dans le cas du substrat en UTG. Le rapport d'intensité des pics (112)/(220/204), déterminée en mesurant l'aire sous la courbe au niveau de chaque pic, vaut 0,25 dans le cas du substrat en SLG et atteint seulement 0,05 dans le cas du substrat en UTG. Ceci indique que l'orientation (112) est favorisée en présence de Na, comme observé dans d'autres travaux [35,94].

Microstructure

La microstructure des cellules fabriquées sur SLG et sur UTG est observée par MEB sur la figure 4.5. Les images (a) et (b) sont respectivement des vues en coupe des échantillons SLG-2 et UTG-2. On constate que les grains de CIGS sont plus gros dans le second cas. Une fois encore, cette différence peut être attribuée à l'effet du Na. En effet, il a été reporté à plusieurs reprises que l'apport de Na pouvait conduire à une diminution de la taille des grains [35,94–96].

En conclusion, cette étude préliminaire montre que des cellules fonctionnelles avec des rendements supérieurs à 10 % peuvent être fabriquées sur verre ultra-fin en utilisant

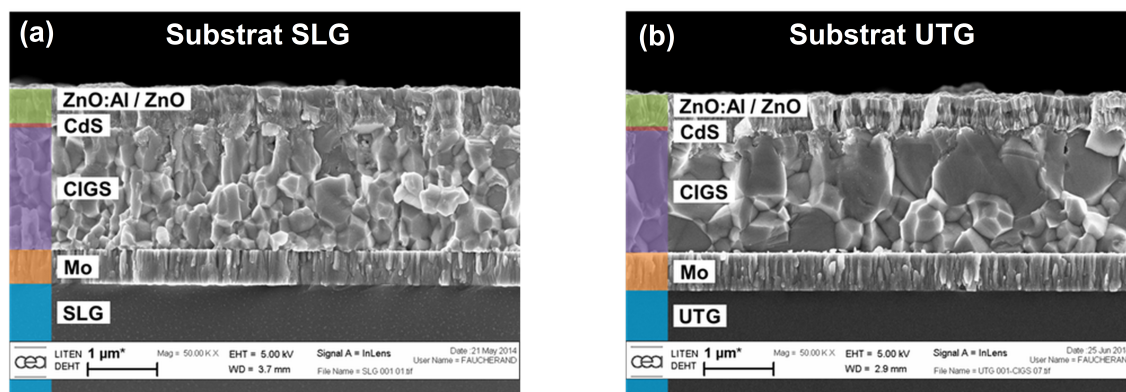


Figure 4.5 – Images MEB en coupe de cellules fabriquées par procédé standard sur SLG (échantillon SLG-2) (a) et sur UTG (échantillon UTG-2) (b).

le même procédé que sur verre sodocalcique. Pour les deux types de verre la température maximale de 560 °C est atteinte lors du dépôt de CIGS, ce qui prouve la compatibilité du verre ultra-fin avec une température aussi élevée. Les performances obtenues sont toutefois inférieures aux performances des cellules fabriquées sur SLG et les analyses de l'absorbeur effectuées montrent que cet écart est principalement lié à l'absence de Na dans la couche. Le Na doit donc être incorporé intentionnellement par une technique alternative, comme c'est le cas lors de l'utilisation des autres substrats flexibles.

4.2 Apport de Na depuis le contact arrière

La technique choisie parmi les différentes techniques d'apport du Na évoquées dans la partie 2.2.2 est l'apport du Na depuis l'électrode arrière. Cette solution récente consiste à doper le contact arrière avec du Na, lui donnant ainsi le rôle de précurseur. L'intérêt par rapport aux autres solutions (dépôt de précurseur en NaF, PDT...) est que la couche de Mo dopée au Na (appelée Mo:Na par la suite) fait partie intégrante du contact arrière et peut être déposée par pulvérisation cathodique dans le même équipement qu'une couche de Mo pur. Ainsi, ni couche additionnelle ni étape de recuit ne sont nécessaires et la technique peut facilement être adaptée pour les grandes surfaces de dépôt.

4.2.1 Couche barrière en SiN_x

Comme précédemment, des cellules ont été réalisées sur SLG et sur UTG avec les mêmes procédés. Pour assurer un apport en Na exclusivement depuis le contact arrière, une couche barrière en SiN_x destinée à bloquer la diffusion du Na depuis le verre a été déposée sur les deux types de substrat. La couche barrière en SiN_x est déposée par

PECVD dans l'équipement STS 310PC. Pour vérifier son aptitude à bloquer le sodium du verre, un empilement CIGS/Mo a été déposé sur un substrat en SLG couvert d'une couche en SiN_x sur la moitié de sa surface. L'épaisseur de la couche de SiN_x (mesurée par profilométrie) est de 290 ± 30 nm et sa rugosité RMS (estimée par AFM) est de 1,7 nm, ce qui est comparable à la rugosité du verre. Les deux parties de l'échantillon ont ensuite été analysées par GD-OES. Sur la figure 4.6(a) sont comparés les signaux du Na détectés dans le CIGS déposé sur la partie sans barrière (Mo/SLG) et sur la partie avec barrière (Mo/ SiN_x /SLG) de l'échantillon. Pour ces mesures l'équipement n'était pas étalonné, c'est pourquoi l'intensité du signal est donnée sans unité, en fonction du temps de gravure et non en fonction de l'épaisseur gravée. Cependant les deux mesures ont été effectuées dans des conditions identiques et peuvent donc être comparées. En l'absence de barrière de diffusion, le signal montre que le Na est présent dans le CIGS et qu'il est réparti dans la couche de façon identique à ce qui a été vu précédemment pour le CIGS déposé sur Mo/SLG (figure 4.3). En revanche le Na n'est pas détecté en présence du SiN_x , prouvant ainsi l'efficacité de la barrière de diffusion.

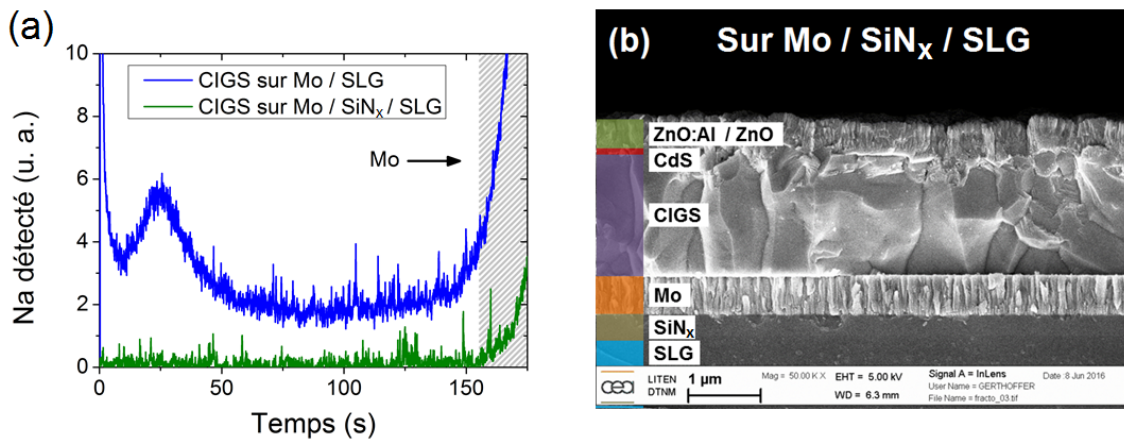


Figure 4.6 – (a) Mesure par GD-OES de l'intensité du signal du Na en fonction du temps de gravure d'une couche de CIGS déposée sur Mo/SLG et sur Mo/ SiN_x /SLG. (b) Image MEB d'une cellule fabriquée sur SLG avec une couche barrière en SiN_x .

Des cellules ont été fabriquées sur SLG avec une couche barrière en SiN_x afin de constater les conséquences de l'absence de Na sur les caractéristiques électriques et sur la microstructure du CIGS. Les propriétés électriques des cellules sont reportées dans le tableau 4.3 et sont comparées aux propriétés moyennes des cellules fabriquées sans SiN_x (reprises du tableau 4.1). Le rendement moyen des cellules avec SiN_x est de 9,3 %, ce qui représente une baisse relative de 21 % par rapport aux cellules sans SiN_x . Cette baisse importante est associée principalement à une diminution du V_{OC} et du FF , et dans

une moindre mesure à une baisse du J_{SC} . De plus l'image MEB en coupe des cellules (figure 4.6(b)) montre une augmentation importante de la taille des grains du CIGS. Ces observations sont en accord avec les effets du Na reportés dans la littérature (voir partie 2.1.3) et montrent qu'un apport contrôlé du Na pourrait permettre d'améliorer le rendement des cellules fabriquées sur UTG.

Tableau 4.3 – *Propriétés des cellules fabriquées sur SLG avec une couche barrière en SiN_x comparées aux propriétés moyennes obtenues sur SLG sans SiN_x (d'après le tableau 4.1). Le premier nombre correspond à la moyenne calculée sur les 18 cellules de l'échantillon et le nombre entre parenthèses concerne la cellule dont le rendement est le plus élevé sur l'échantillon.*

Substrat	SiN_x	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
SLG (1,1 mm)	Sans SiN_x	569 (577)	31,3 (33,0)	65,2 (66,2)	11,7 (12,6)
SLG (1,1 mm)	Avec SiN_x	537 (545)	29,3 (29,6)	58,8 (59,8)	9,3 (9,6)

4.2.2 Contact arrière en bicouche

Le Mo:Na est déposé à partir d'une cible de Mo contenant 10 % atomique de Na sous la forme de molybdate de sodium (Na_2MoO_4). Cette couche a une conductivité plus faible qu'une couche de Mo pur et est plus susceptible à l'oxydation par l'air [35]. Pour abaisser la résistance de couche du contact arrière, le Mo:Na est donc recouvert d'une couche de Mo pur (appelée Mo-t, pour *top*) déposée dans le même équipement et sans rupture du vide dans l'enceinte. La couche Mo-t sert également à protéger le Mo:Na de l'oxydation par l'air lors du transfert de l'échantillon entre la chambre de dépôt du Mo et la chambre de dépôt du CIGS. Pour choisir les paramètres de dépôt des couches, nous nous sommes appuyés sur les travaux de C. Roger [35], concernant l'optimisation du contact arrière en bicouche Mo-t/Mo:Na pour la fabrication de cellules CIGS sur substrats métalliques. Ces travaux ont été effectués dans le même équipement (bâti Perkin Elmer) donc les mêmes paramètres de dépôt ont été repris dans un premier temps. Ces derniers sont indiqués dans le tableau 4.4, ainsi que l'épaisseur et la résistance de couche ($R_{\square}$) des couches unitaires (Mo:Na et Mo-t) et de l'électrode en bicouche (Mo-t/Mo:Na). Ces valeurs sont comparées aux propriétés électriques de l'électrode en monocouche de Mo utilisée dans la partie 4.1 (appelée Mo standard). La résistivité des couches unitaires (ρ), obtenue en multipliant la résistance de couche par l'épaisseur, est également indiquée.

L'épaisseur totale de l'électrode en bicouche est identique à celle du Mo standard, cependant sa résistance de couche est deux fois plus élevée : 1,0 $\Omega/\square$ contre 0,5 $\Omega/\square$

Tableau 4.4 – Comparaison des paramètres de dépôt et des propriétés de l'électrode en Mo standard, des couches de Mo:Na, Mo-t et de l'électrode en bicouche (Mo-t/Mo:Na).

Paramètre	Mo standard	Mo:Na	Mo-t	Mo-t/Mo:Na
Pression (mTorr)	3,0	3,4	1,0	-
Puissance (W) (tension (V) - courant (A))	700 (325 - 2,15)	700 (450 - 1,56)	700 (330 - 2,12)	-
Durée (min:s)	45:00	41:00	9:30	-
Epaisseur (nm)	570	460	110	570
$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	0,5	2,0	1,7	1,0
ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	28,5	92,0	18,7	-

pour la couche de Mo standard. Cet écart est dû à la résistivité élevée du Mo:Na, plus de trois fois supérieure à celle du Mo standard alors que les deux couches sont déposées avec des consignes de puissance identiques et des pressions d'Ar voisines (3,0 mTorr et 3,4 mTorr respectivement pour le Mo standard et le Mo:Na). Cela s'explique par la présence d'oxydes dans la couche, apportés par la pulvérisation des composés Na_2MoO_4 de la cible. De plus, on constate que pour des consignes de puissance identiques, le générateur doit fournir une tension plus élevée et un courant plus faible lors du dépôt de Mo:Na que lors du dépôt de Mo standard. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la cible de Mo:Na est plus résistive que la cible de Mo pur en raison de la présence d'oxydes. Les conditions de dépôt des deux couches sont donc différentes pour des consignes identiques de pression et de puissance. Cela se traduit par des microstructures de couche différentes. D'après des observation par MEB en vue de dessus (figure 4.7(a,b)), le Mo standard présente des grains relativement gros et allongés par rapport au Mo:Na, dont les grains sont petits et plus compacts.

Le Mo-t est déposé à plus basse pression que le Mo standard. Les particules arrachées à la cible atteignent donc le substrat avec plus d'énergie, ce qui augmente la densité de la couche. Cela se traduit par une résistivité plus faible que pour le Mo standard. Les caractéristiques de la couche Mo-t indiquées dans le tableau 4.4 ont été mesurées sur une couche déposée sur un substrat en verre seul (sans Mo:Na). L'image MEB de cette même couche (figure 4.7(c)) montre que les grains sont petits comparés aux grains du Mo standard, ce qui peut s'expliquer par les conditions de dépôt différentes et par le fait que la couche est plus fine (110 nm contre 570 nm pour le Mo standard) et par conséquent la croissance des grains à partir des agrégats formés sur le substrat au début du dépôt est beaucoup moins avancée. On constate également que les grains sont plus compacts que

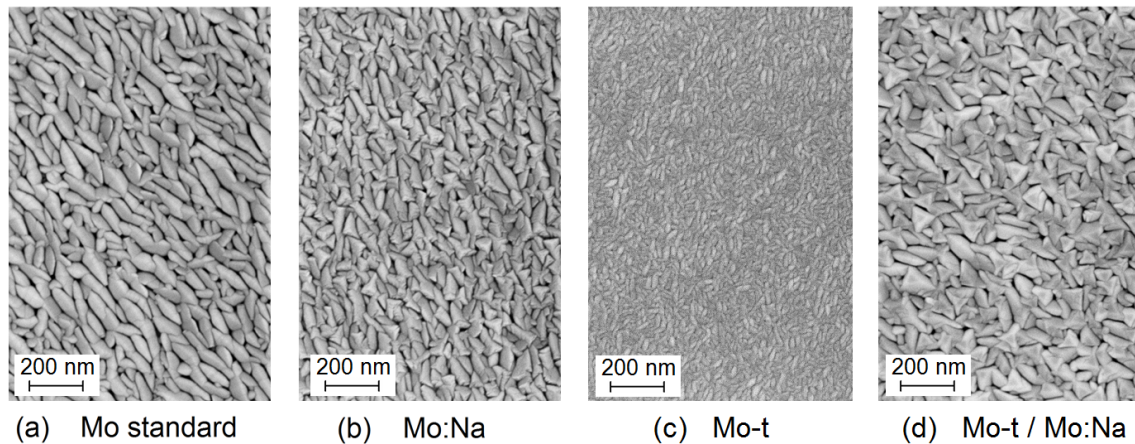


Figure 4.7 – Images MEB de la surface des couches (a) Mo standard, (b) Mo:Na, (c) Mo-t et (d) du bicouche Mo-t/Mo:Na, déposées avec les paramètres donnés dans le tableau 4.4.

pour le Mo standard. Le courant électrique étant transporté dans le plan de la couche, cette forte compacité explique la faible résistivité de la couche. Lorsque le Mo-t est déposé sur Mo:Na, ses propriétés électriques et structurales peuvent être significativement modifiées en raison de l'influence de la couche inférieure sur sa croissance. Cette aspect des électrodes en bicouche a été étudié en détail dans [34, 35]. L'influence du Mo:Na sur la croissance du Mo-t est évidente lorsqu'on compare les figures 4.7(c) et (d). Lorsqu'elle est déposée sur Mo:Na, la couche Mo-t présente des grains plus gros et moins compacts que dans le cas où elle est déposée sur verre. Cette différence vient du fait que le Mo-t déposé sur verre doit former ses propres agrégats par un processus de nucléation avant de commencer sa croissance, tandis que sur Mo:Na, le Mo-t poursuit la croissance déjà amorcée par la couche inférieure. La surface du bicouche ressemble ainsi d'avantage à la couche Mo:Na seule qu'à la couche Mo-t seule.

4.2.3 Caractérisation des cellules

Des cellules ont ensuite été réalisées sur SLG et sur UTG avec la structure représentée en figure 4.8(a) : les deux types de substrat sont couverts intégralement d'une couche barrière en SiN_x et de l'électrode en bicouche Mo-t/Mo:Na décrite précédemment, puis les autres couches sont déposées dans les mêmes conditions que pour les cellules standard (procédé décrit dans la partie 3.1).

Les caractéristiques des cellules sont reportées dans le tableau 4.5 et sont comparées aux caractéristiques moyennes des cellules fabriquées sur SLG et sur UTG avec une électrode en Mo standard et sans couche barrière (reprises du tableau 4.1). Les courbes J - V des cellules de plus haut rendement de chaque échantillon avec une électrode en

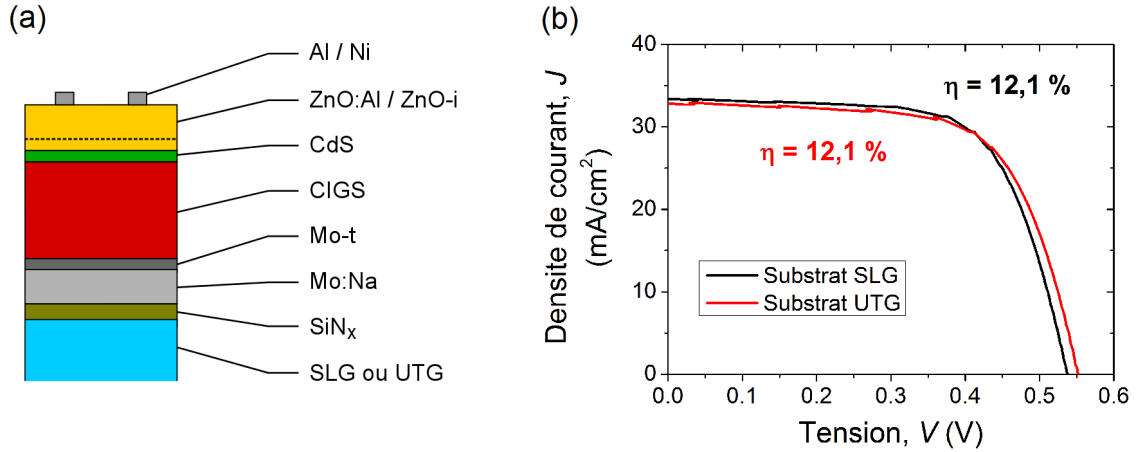


Figure 4.8 – (a) Structure des cellules fabriquées avec une électrode arrière en bicouche Mo-t/Mo:Na et une couche barrière en SiN_x. (b) Caractéristique J – V sous illumination des cellules de plus haut rendement fabriquées sur SLG et sur UTG avec la structure représentée en (a).

bicouche et une couche barrière en SiN_x sont tracées en figure 4.8(b). On constate que leurs caractéristiques sont cette fois-ci très proches, avec des rendements moyens de 11,2 et 11,5 respectivement sur SLG et sur UTG et un rendement maximum de 12,1 % pour les deux échantillons. Le J_{SC} des cellules est similaire sur les deux échantillons, en revanche les cellules fabriquées sur UTG ont un V_{OC} supérieur à celui des cellules fabriquées sur SLG et un FF inférieur. Puisque ces écarts ne sont *a priori* pas liés à un apport différent de Na, ils sont attribués à la variabilité des caractéristiques des cellules d'un échantillon à l'autre. Quelle qu'en soit l'explication, les écarts entre l'échantillon élaboré sur SLG et l'échantillon élaboré sur UTG sont significativement plus faibles que les écarts observés en l'absence de couche barrière (configurations Mo standard/SLG et Mo standard/UTG dans le tableau 4.5). Comme souhaité, la couche barrière permet donc de décorrélérer les caractéristiques des cellules de la nature du substrat. Le rendement de 12,1 % pour les cellules réalisées avec une électrode en bicouche et une couche barrière constitue une amélioration de 1,6 % absolu par rapport aux cellules fabriquées sur UTG avec le Mo standard. En revanche les cellules fabriquées avec une électrode en bicouche et une couche barrière sur SLG ont un rendement inférieur aux cellules fabriquées sur SLG avec une électrode arrière en Mo standard. Ces résultats peuvent indiquer que du Na est effectivement apporté depuis le contact arrière en bicouche mais dans des proportions insuffisantes. Comme pour les cellules fabriquées avec une électrode en Mo standard, des analyses complémentaires ont été effectuées pour comprendre l'influence du contact arrière en bicouche sur les propriétés des cellules.

Les courbes d'EQE des meilleures cellules de chaque échantillon, comparées en figure 4.9, présentent un seuil d'absorption identique aux grandes longueurs d'onde. A partir de la dérivée de l'EQE par rapport à l'énergie des photons (figure 4.9) le gap minimum des cellules est estimé à 1,09 eV. On constate pour les deux échantillons que les trois pics de la dérivée de l'EQE liés au gradient de Ga sont partiellement confondus, comme ils l'étaient dans le cas des cellules fabriquées avec une électrode en Mo sur UTG (échantillon UTG-2, figure 4.2). Cette observation semble indiquer une faible dispersion de la composition en Ga et va dans le sens d'un apport insuffisant de Na dans la couche. Le profil de composition élémentaire du CIGS, mesuré par GD-OES et non représenté ici, montre que la concentration en Na dans le CIGS est inférieure au seuil de détection de l'équipement. Cette mesure confirme que le bicouche Mo-t/Mo:Na utilisé ne permet pas un apport suffisant en Na dans le CIGS. Cela se traduit également sur la morphologie du CIGS, observée en coupe par MEB (figure 4.10). Indépendamment du substrat, le CIGS déposé sur le bicouche Mo-t/Mo:Na avec la couche barrière en SiN_x présente des gros grains, de taille équivalente à l'épaisseur de la couche, comme observé précédemment en l'absence de Na dans la couche.

En conclusion, les cellules fabriquées sur SLG et sur UTG avec l'électrode en bicouche Mo-t/Mo:Na associée à la couche barrière en SiN_x ont des propriétés électriques similaires et les couches de CIGS ont des morphologies identiques. Dans cette configuration, les propriétés des cellules sont donc indépendantes du substrat, contrairement au cas des cellules fabriquées sans barrière de Na. Ceci confirme que l'écart de rendement observé lorsque les cellules sont fabriquées sur Mo standard (sans SiN_x) est

Tableau 4.5 – Comparaison des caractéristiques des cellules fabriquées sur UTG et sur SLG avec une couche barrière en SiN_x et une électrode arrière en bicouche Mo-t/Mo:Na et sans couche barrière et une électrode en Mo standard. Pour les échantillons avec couche barrière, le premier nombre correspond à la moyenne calculée sur l'échantillon et le nombre entre parenthèses concerne la cellule dont le rendement est le plus élevé sur l'échantillon. Les données concernant les échantillons sans couche barrière correspondent aux valeurs moyennes qui figurent dans le tableau 4.1.

Configuration	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Mo-t/Mo:Na/ SiN_x /SLG	527 (537)	32,2 (33,4)	66,2 (67,5)	11,2 (12,1)
Mo-t/Mo:Na/ SiN_x /UTG	552 (552)	32,2 (32,8)	65,0 (66,6)	11,5 (12,1)
Mo standard/SLG	569 (557)	31,3 (33,0)	65,2 (66,2)	11,7 (12,6)
Mo standard/UTG	532 (535)	29,5 (30,3)	63,3 (64,8)	9,9 (10,5)

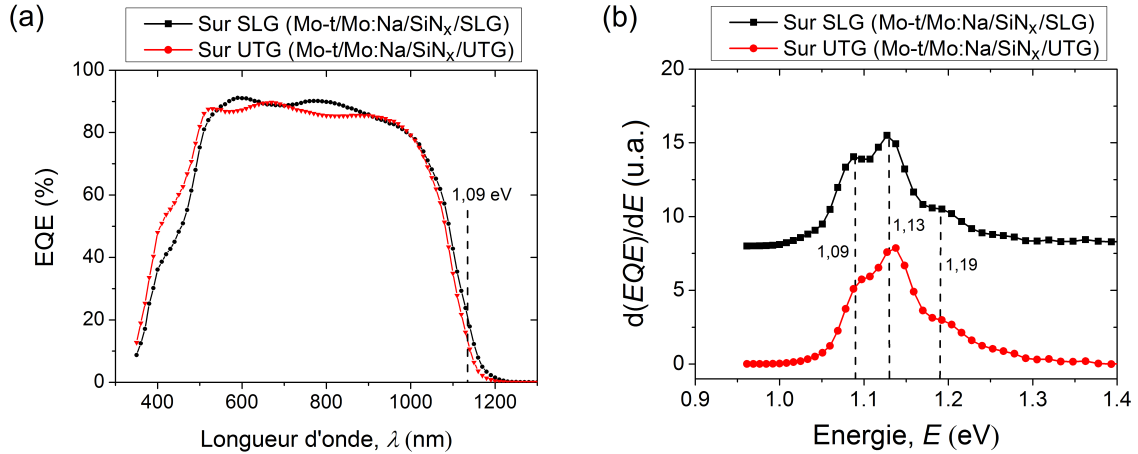


Figure 4.9 – (a) Comparaison de l'EQE des cellules de plus haut rendement des échantillons fabriqués avec la barrière en SiN_x et l'électrode en bicouche Mo-t/Mo:Na sur SLG et sur UTG. (b) Dérivée de l'EQE par rapport à l'énergie E des photons.

lié à la présence ou non de Na dans l'absorbeur, selon la nature du substrat. D'après les analyses effectuées, l'électrode en bicouche utilisée ne permet pas un apport de Na suffisant dans l'absorbeur. L'étape suivante du développement des cellules sur verre ultra-fin consisterait donc à ajuster la quantité de Na apportée dans le CIGS en modifiant les conditions de dépôt des couches Mo-t et Mo:Na. Une couche Mo-t moins dense pourrait par exemple favoriser la diffusion du Na depuis la couche Mo:Na. Cependant, le sujet de l'apport de Na ayant déjà été traité dans de nombreux travaux, il a été décidé de s'intéresser par la suite à un autre aspect des cellules fabriquées sur verre ultra-fin : leur flexibilité mécanique.

4.3 Tests de flexion

Nous avons vu dans le chapitre 2 (partie 2.2.3) que très peu de tests en flexion sur des cellules CIGS ont été reportés jusqu'à présent. A notre connaissance, les seuls travaux publiés à ce sujet ont été effectués par l'EMPA et montrent que des cellules CIGS fabriquées sur polyimide sont peu détériorées après des sollicitations mécaniques importantes (1000 cycles de flexion avec un rayon minimum de 2 cm). En revanche, aucune information sur l'influence du substrat (nature et épaisseur) et des propriétés des couches minces sur le comportement en flexion des cellules n'est disponible. Il est pourtant envisageable que les propriétés telles que l'épaisseur, les contraintes résiduelles, l'adhésion ou encore la microstructure des couches aient une influence sur le comportement mécanique des cellules.

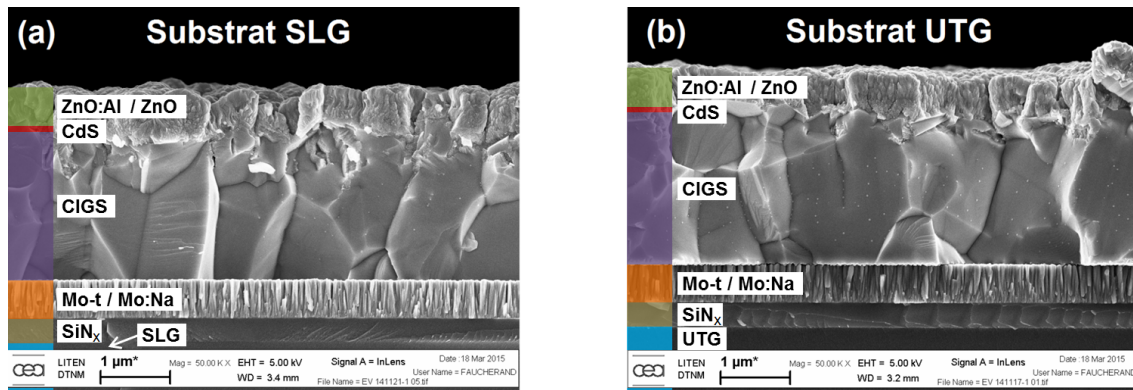


Figure 4.10 – Images MEB en coupe de cellules fabriquées avec une couche barrière en SiN_x et une électrode en bicouche Mo-t/Mo:Na sur SLG (a) et sur UTG (b).

Dans cette partie sont présentés des résultats de tests de flexion sur des cellules CIGS fabriquées sur verre ultra-fin. Les cellules testées ont toutes une électrode en Mo standard et pas de couche barrière.

4.3.1 Premiers tests

Evolution des propriétés électriques

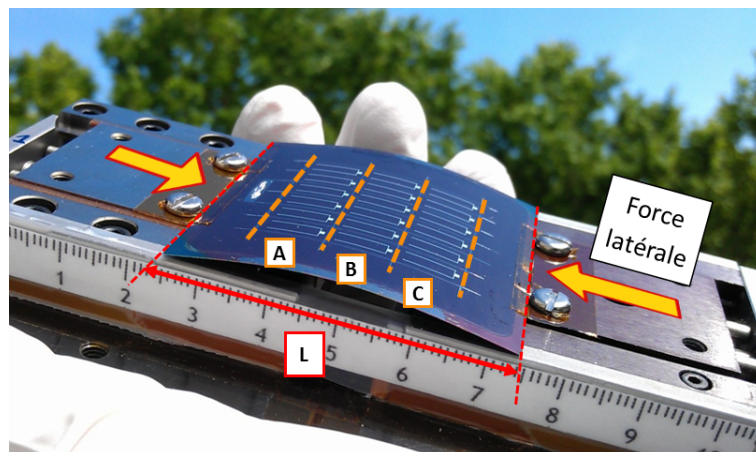


Figure 4.11 – Photographie d'un échantillon comportant 18 cellules fabriquées sur un substrat en verre ultra-fin d'épaisseur $100\text{ }\mu\text{m}$ et de dimensions $5 \times 5\text{ cm}^2$ (échantillon UTG-2). La courbure de l'échantillon est fixée par la distance L qui sépare les deux bords perpendiculaires à la force appliquée. L décroît lorsque la force appliquée augmente. Les cellules sont réparties dans trois régions appelées A, B et C. La région centrale (B) correspond à la région la plus courbée de l'échantillon.

Les premiers tests de flexion ont été effectués sur l'échantillon appelé UTG-2 dans le tableau 4.1. Après avoir mesuré les performances initiales des cellules (avant flexion), l'échantillon est fixé sur le banc de flexion de façon à ce que les cellules de $1,0 \times 0,5 \text{ cm}^2$ soient courbées dans la direction de la longueur (figure 4.11). La distance L séparant les deux bords fixés de l'échantillon, qui vaut 50 mm lorsque l'échantillon est à plat, est ensuite diminuée par paliers de $200 \mu\text{m}$ de manière à courber l'échantillon. Pour rappel, l'évolution du rayon de courbure au centre de l'échantillon en fonction de la distance L est décrite en partie 3.2.3. A chaque palier de flexion est mesurée la caractéristique J - V en obscurité de deux cellules situées au centre de l'échantillon (région B sur la figure 4.11, *i.e.* la région la plus courbée de l'échantillon). Lorsque le rayon de courbure minimum souhaité est atteint, l'échantillon est remis à plat puis deux nouveaux cycles de flexions sont effectués en suivant le même protocole. La valeur minimum atteinte par L est de 49,4 mm pour le premier cycle de flexion et de 48,8 mm pour les deux suivants, ce qui d'après la figure 3.14 correspond aux rayons de courbure respectifs au centre de l'échantillon de 71 mm et de 49 mm. Une fois les trois cycles de flexion effectués, la caractéristique J - V sous illumination de toutes les cellules de l'échantillon a été mesurée à nouveau afin d'évaluer l'impact des flexions sur leurs performances photovoltaïques. Les mesures sous illumination n'ont pas été effectuées en position courbée car dans ce cas l'irradiance est modifiée et l'échantillon n'est plus en contact avec le support thermostaté. Or, des mesures réalisées sur un échantillon rigide placé à différentes hauteurs par rapport au support ont montré que la réponse des cellules était significativement modifiée en changeant la hauteur, ce qui aurait faussé les mesures sur cellules courbées.

L'évolution des propriétés électriques (R_{SH} , R_S , J_0 et n), déterminées en appliquant le modèle à 1 diode à des mesures $J - V$ effectuées dans l'obscurité sur deux cellules du centre de l'échantillon à chaque palier pendant les trois cycles de flexion, est représentée en figure 4.12. On constate que les deux cellules ont des comportements similaires pendant les trois cycles : R_{SH} diminue d'un facteur 5, J_0 augmente d'un facteur 70 et n augmente d'un facteur 1,5. R_S augmente dans des proportions plus faibles (facteur 1,25). Ces paramètres évoluent tous dans le sens d'une dégradation des cellules et de façon monotone au cours des trois cycles. Les paramètres ne retrouvent donc pas leur valeur initiale après le retour de l'échantillon en position plane, indiquant que la dégradation est irréversible.

L'évolution des caractéristiques photovoltaïques (η , V_{OC} , J_{SC} et FF), déterminées par des mesures $J - V$ sous illumination sur l'ensemble des cellules de l'échantillon avant et après les trois cycles de flexion, est représentée en figure 4.13. La valeur moyenne des paramètres est reportée pour chacune des régions de l'échantillon représentées sur la figure 4.11. Les régions A et C sont courbées avec le même rayon et la région B est

courbée avec un rayon plus faible. Les flexions ont pour conséquence une dégradation du rendement de conversion liée principalement à une baisse du V_{OC} et du FF . Le J_{SC} est affecté dans des proportions plus faibles. On constate que cette dégradation est similaire dans les régions A et C, avec une baisse relative du rendement moyen de 8 % dans les deux cas, et est plus marquée dans la région B, où la dégradation relative du rendement moyen atteint 20 %. Ceci indique que la dégradation des cellules augmente lorsque le rayon de courbure diminue.

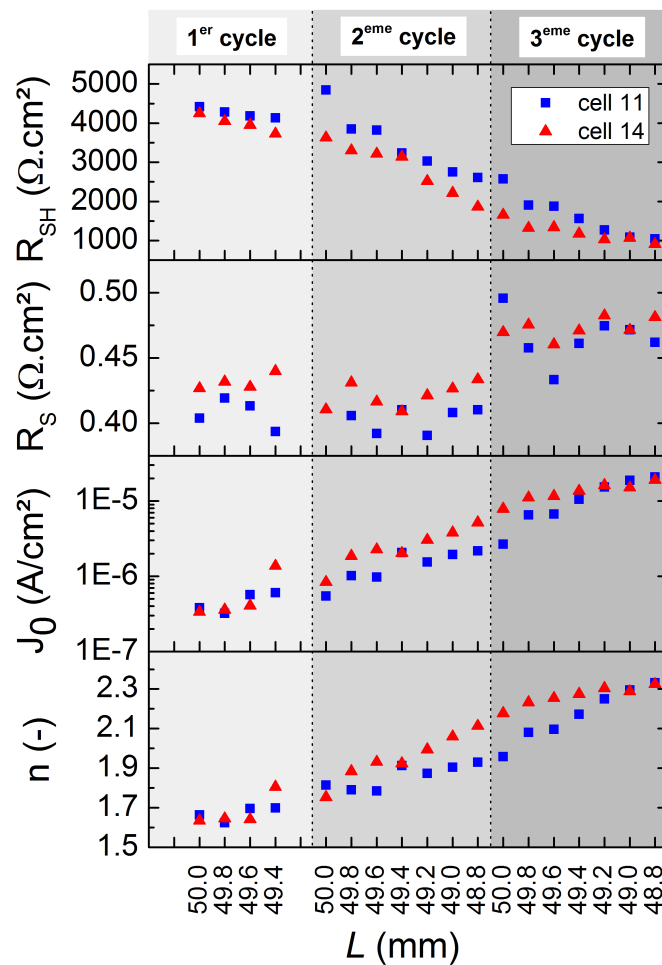


Figure 4.12 – Evolution des propriétés électriques déterminées en appliquant le modèle à 1 diode à des mesures $J - V$ effectuées dans l'obscurité sur deux cellules (cellules 11 et 14) situées dans la région la plus courbée de l'échantillon UTG-2 (région B) au cours de trois cycles de flexion. La distance L qui sépare les deux bords attachés de l'échantillon vaut 50 mm en position plane et est abaissée jusqu'à 49,4 mm pour le premier cycle et jusqu'à 48,8 mm pour les deuxième et troisième cycles, correspondant respectivement à des rayons de courbure au centre de l'échantillon de 71 mm et 49 mm. Les pointillés verticaux représentent les retours en position plane.

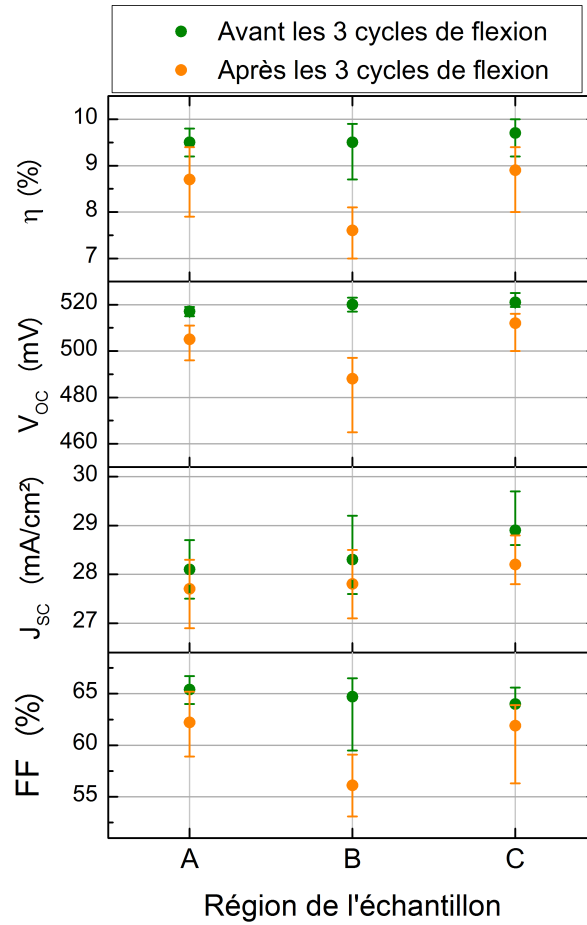


Figure 4.13 – Comparaison des caractéristiques photovoltaïques déterminées par mesures $J - V$ sous illumination avant et après les trois cycles de flexion. Les valeurs indiquées sont les valeurs moyennes sur les six cellules de chaque région (A, B et C) et les extrémités des barres indiquent les valeurs minimales et maximales mesurées dans chaque région.

L'évolution des paramètres R_{SH} et J_0 indique une augmentation du courant de recombinaison, en accord avec la baisse du V_{OC} et du FF . La comparaison des courbes $J - V$ mesurées sous éclairage avant et après les 3 cycles de flexion (figure 4.14) montre que la pente de la courbe n'est pas modifiée pour les tensions négatives. En revanche la densité de courant est plus faible pour les tensions positives. Ceci indique que la baisse du V_{OC} et du FF est due à une diminution de la collecte des porteurs en polarisation directe et non à la création de chemins de court-circuit, comme le suggère la baisse de R_{SH} . L'augmentation de n pourrait indiquer une augmentation du taux de recombinaison dans la ZCE. Cependant, il est surprenant de constater que n atteint des valeurs supérieures à 2, valeur maximale théorique pour des recombinaisons de type SRH. Certains phénomènes particuliers comme les recombinaisons assistées par effet

tunnel dans la ZCE ou à l'interface CIGS-CdS peuvent se traduire par des valeurs de n supérieures à 2 [9]. Néanmoins de tels phénomènes n'ont pas de raison évidente d'apparaître au cours des flexions. Une autre raison (plus probable) qui pourrait expliquer de telles valeurs de n dans notre cas est une extraction faussée de n à cause de la forte baisse de R_{SH} . En effet, n et J_0 sont déterminés à partir de la caractéristique $J - V$ mesurée dans l'obscurité, par régression linéaire de la courbe tracée en échelle semi-logarithmique pour des valeurs de V où l'effet des résistances R_S et R_{SH} est supposé négligeable. Or, comme le montre la figure 4.14(b), la portion linéaire de la courbe située entre 0,3 et 0,4 V avant les cycles de flexion, de pente $q/(nk_B T)$, semble être progressivement affectée par l'augmentation du courant aux faibles tensions, en raison de la baisse de R_{SH} . Ce phénomène peut également entraîner une surestimation du paramètre J_0 , pris comme l'ordonnée à l'origine de la portion linéaire de la courbe $J - V$.

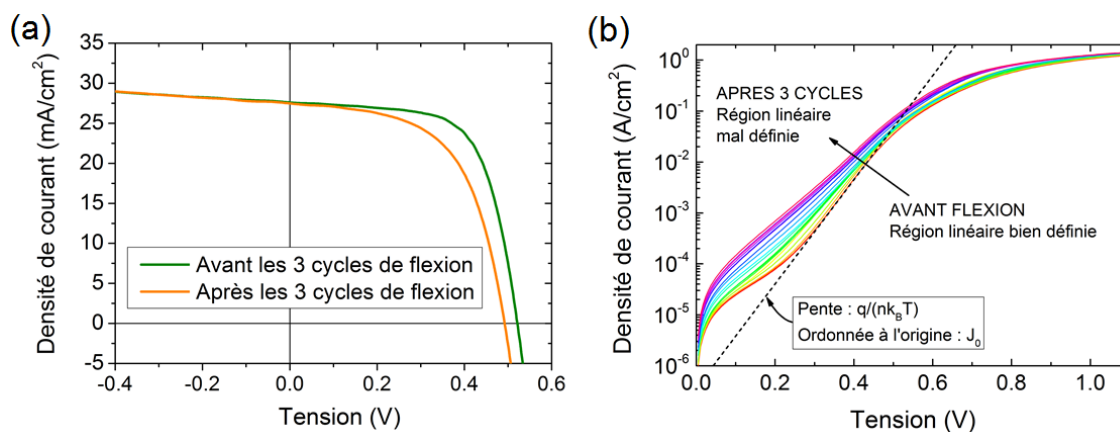


Figure 4.14 – (a) Comparaison de la caractéristique $J - V$ mesurée sous illumination sur une même cellule de la région B (cellule 14) avant et après les 3 cycles de flexion. (b) Evolution au cours des trois cycles de flexion de la caractéristique $J - V$ mesurée dans l'obscurité sur la même cellule de la région B (cellule 14) tracée en échelle semi-logarithmique.

La faible augmentation de R_S et la baisse de J_{SC} peuvent s'expliquer par une dégradation des propriétés électriques et optiques de l'électrode transparente en ZnO:Al. En effet, C.-Y. Peng *et al.* [219, 220] ont montré que des couches minces en ZnO:Al de 600 nm d'épaisseur déposées sur un substrat en polyimide de 127 μm d'épaisseur pouvaient se détériorer lors de flexions mécaniques. Ils montrent que sous l'effet des contraintes induites au cours de 700 cycles effectués avec un rayon de courbure d'environ 5 mm, des fissures visibles au MEB peuvent se former et entraîner une hausse de la résistivité et une baisse de la transmittance optique du ZnO:Al, ce qui provoquerait pour des cellules solaires une hausse de R_S et une baisse de J_{SC} . Néanmoins, l'observation au MEB de l'échantillon, en position plane, après les trois cycles de flexion n'a pas permis

d'observer la formation de fissure.

Afin de s'assurer que la dégradation des cellules est provoquée par la flexion de l'échantillon et non par la détérioration de l'électrode avant lors des prises de contact répétées, des mesures répétées de la caractéristique $J - V$ de cellules d'un autre échantillon ont été effectuées sans courber l'échantillon et en repositionnant systématiquement les pointes sur les électrodes entre chaque mesure. Aucune dégradation n'a été constatée dans ces conditions, ce qui confirme que les flexions sont bien à l'origine de la dégradation des cellules.

Observation au microscope électronique à balayage

Afin d'étudier les mécanismes de dégradation des cellules en flexion, les cellules d'un échantillon identique ont été observées au MEB après avoir courbé l'échantillon selon un protocole semblable à celui appliqué lors de l'étude précédente : trois cycles de flexion identiques sont effectués en diminuant L jusqu'à une valeur minimale de 49,0 mm, correspondant à un rayon de courbure au centre de l'échantillon de 54 mm. Ce rayon de courbure est plus grand que le rayon minimum atteint pendant les tests précédents (49 mm) mais est suffisamment faible pour induire une dégradation des cellules d'après l'évolution des paramètres tracée en figure 4.12. Des mesures $J - V$ effectuées sous éclairage sur l'échantillon non courbé avant et après les trois flexions montrent une dégradation relative de 11 % du rendement moyen dans la région B de l'échantillon, marquée comme précédemment par une baisse du V_{OC} et du FF principalement. Cette dégradation est moins importante que la dégradation observée précédemment (baisse relative de 20 %), ce qui peut s'expliquer par le fait que l'échantillon est courbé avec un rayon plus grand.

Une fois les trois cycles de flexion effectués, les cellules de la région B sont observées au MEB par la tranche. Pour cela, l'échantillon est rompu perpendiculairement aux éventuelles fissures (*i.e.* dans la direction de la courbure adoptée pendant le test de flexion) et la partie observée est extraite de la région B. L'échantillon est observé en position courbée en le collant sur une portion de cylindre de rayon proche du rayon de courbure atteint pendant le test de flexion (49 mm), de manière à ouvrir les éventuelles fissures et ainsi faciliter leur observation. Ce mode d'observation a permis de mettre en évidence pour la première fois la formation de fissures dans des cellules CIGS sous l'effet de flexions mécaniques (figure 4.15). Ces fissures traversent les cellules depuis l'interface Mo-CIGS jusqu'à la surface du ZnO:Al, ce qui peut indiquer qu'elles se forment dans le CIGS sous l'effet des contraintes puis se propagent dans les couches supérieures. Dans le CIGS, les fissures semblent se propager aux joints de grains. La couche de Mo ne semble

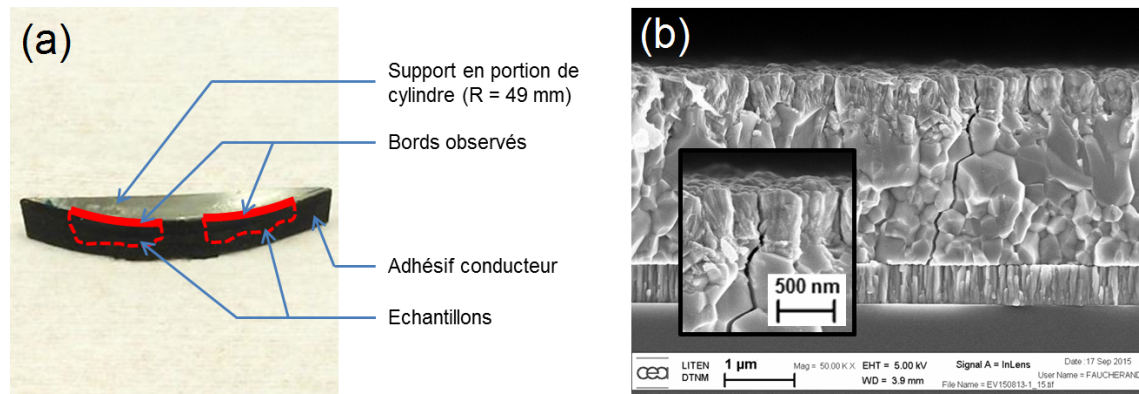


Figure 4.15 – (a) Support en portion de cylindre utilisé pour l’observation d’échantillons par la tranche en position courbée. Les échantillons sont collés avec un adhésif conducteur à base de carbone sur la face courbée du support et en laissant libre le bord à observer. (b) Observation MEB par la tranche d’une cellule CIGS après trois cycles de flexion avec un rayon de 54 mm. Lors de l’observation, l’échantillon est maintenu en position courbée avec le support présenté en (a), de rayon 49 mm.

pas fissurée.

Les fissures observées au MEB pourraient en partie expliquer la dégradation des cellules lors des cycles de flexion. Cependant le nombre de fissures visibles dans la zone observée est faible et leur formation pourrait avoir été provoquée lors de la rupture de l’échantillon, pendant sa préparation pour l’observation. Pour établir un lien entre l’apparition de fissures et la courbure de l’échantillon, des cellules n’ayant pas subi de test de flexion sont observées au MEB par la tranche avec cette fois un support cylindrique de rayon de courbure de seulement 24 mm pendant l’observation. Un rayon aussi faible entraîne la rupture du verre, toutefois l’échantillon présente localement des régions non cassées fortement courbées qui peuvent être observées. Comme le montre la figure 4.16(a), ces régions présentent des fissures très ouvertes en raison des contraintes importantes induites dans les couches minces. A plus faible grossissement et en augmentant le contraste de l’image (figure 4.16(b)), on constate un nombre relativement important de fissures, toutes perpendiculaires à la courbure de l’échantillon. De plus, certaines fissures ne rejoignent pas le bord de l’échantillon, indiquant que leur formation est due à la courbure de l’échantillon et non à la rupture de l’échantillon lors de la préparation.

Constatant l’évolution importante des propriétés des cellules sur trois cycles de flexion, il a ensuite été décidé d’étudier le comportement asymptotique des cellules en appliquant un nombre de flexions plus élevé. C’est l’objet de la partie suivante.

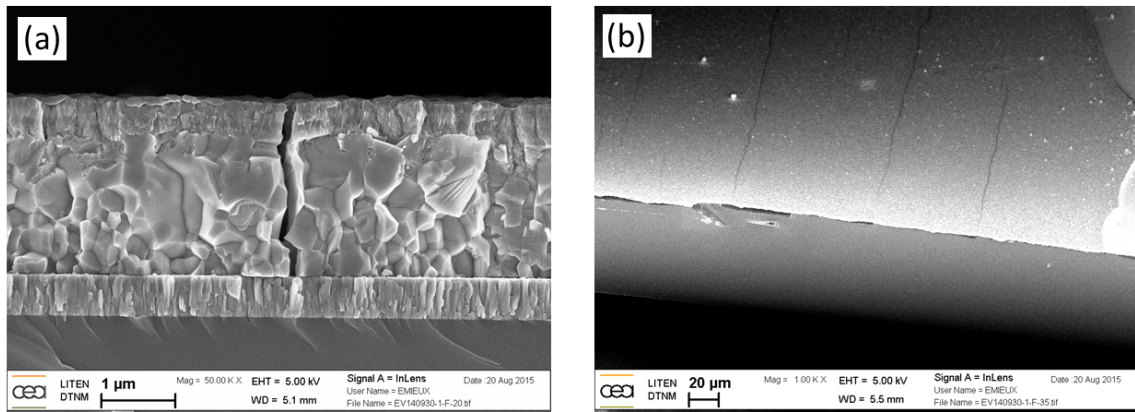


Figure 4.16 – Observation au MEB mettant en évidence la formation de fissures dans une cellule CIGS maintenue en position courbée sur un support cylindrique de rayon 24 mm. Le contraste de l'image (c) est accentué pour faire apparaître les fissures.

4.3.2 Comportement asymptotique

Dans le but d'étudier le comportement des cellules pour un nombre plus élevé de flexions, 100 cycles de flexion avec un rayon de courbure de 49 mm ont été effectués sur trois échantillons élaborés avec les mêmes procédés de dépôt. Notons que, pour les échantillons utilisés dans cette étude, l'électrode en Mo a été déposée dans le bâti Alliance Concept, à la différence des échantillons étudiés jusqu'ici, pour lesquels le Mo était déposé dans le bâti Perkin Elmer. Ce changement de bâti est purement lié à des contraintes d'utilisation du laboratoire. La caractéristique J - V des 18 cellules de chaque échantillon est mesurée sous éclairage, échantillon à plat, avant flexion et après 10, 20, 50 et 100 flexions. Pour chaque échantillon, l'évolution des paramètres des cellules de la région B au cours des 100 cycles de flexion est tracée en figure 4.17. Pour faciliter la comparaison entre échantillon, les données sont normalisées par rapport aux valeurs de chaque paramètre avant flexion.

D'après la figure 4.17, la baisse relative du rendement moyen dans la région B est d'environ 2 % pour l'échantillon 1 et est inférieure à l'incertitude de mesure pour les deux autres. Les propriétés des régions A et C, non représentées, évoluent dans des proportions inférieures à l'incertitude de mesure. La dégradation des échantillons est donc très faible et ce malgré le nombre important de flexions. Le fait que trois échantillons aient des comportements relativement similaires permet d'exclure une dégradation aléatoire des cellules sous l'effet des contraintes. Une explication envisageable pour justifier la meilleure résistance en flexion de ces cellules par rapport aux études précédentes est la modification des propriétés de l'électrode arrière en raison du changement de bâti et des conditions de dépôt. Les couches de Mo déposées dans les deux bâtis ont

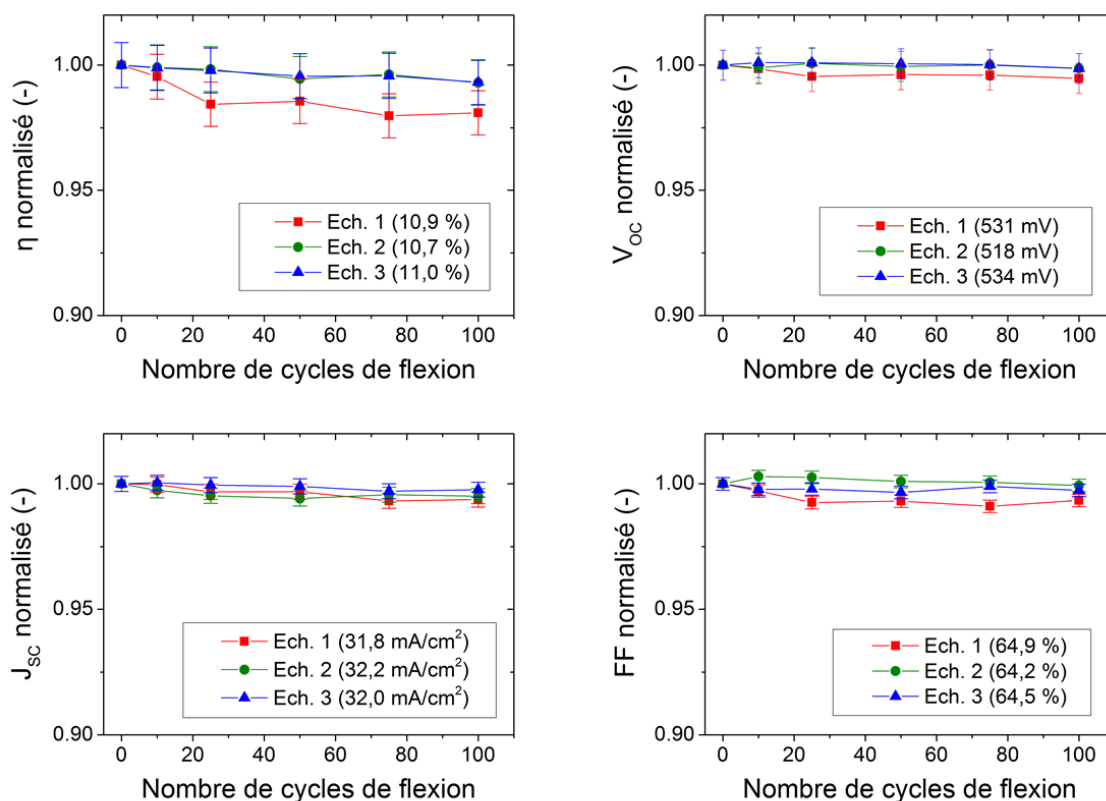


Figure 4.17 – Evolution des valeurs moyennes des caractéristiques photovoltaïques des cellules situées dans la région B de trois échantillons au cours de 100 cycles de flexion avec un rayon de courbure de 49 mm. Les données sont normalisées par rapport aux valeurs avant flexion. Les valeurs initiales de chaque paramètre sont données en légende. Les barres d'erreur indiquent l'incertitude de mesure.

des microstructures légèrement différentes (voir partie 3.1.3), pouvant entraîner une modification de la croissance et des propriétés du CIGS, comme la concentration de Na, la taille de grains ou encore l'adhérence du CIGS sur le Mo.

L'échantillon appelé Ech 1 en figure 4.17 a ensuite été observé par la tranche au MEB, en le maintenant en position courbée sur un support cylindrique de rayon 49 mm. Le bord observé est extrait de la région B de l'échantillon et est coupé perpendiculairement aux éventuelles fissures. Comme le montre la figure 4.18, le CIGS présente des petits grains au voisinage du Mo et des plus gros grains dans la partie supérieure de la couche. Aucune fissure n'a été observée sur cet échantillon, même en position d'observation courbée. Il n'est cependant pas exclu que des fissures se soient formées dans d'autres régions de l'échantillon car la zone observée est très restreinte. Ce résultat est toutefois cohérent avec la faible dégradation des propriétés photovoltaïques des cellules et confirme que

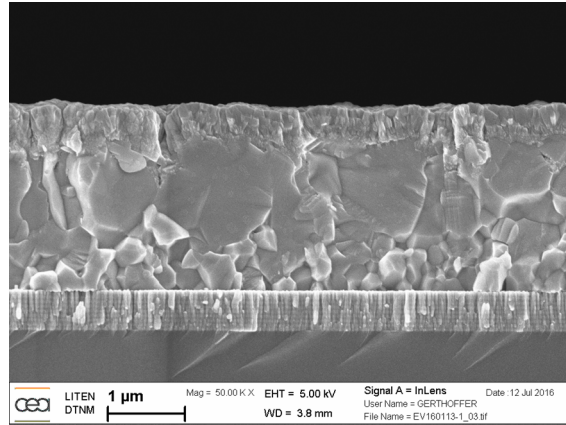


Figure 4.18 – Observation au MEB par la tranche d’une cellule dont le CIGS a été déposé par coévaporation en 3 étapes sur une électrode en Mo déposée dans le bâti Alliance Concept (Ech. 1 dans la figure 4.17). L’observation est effectuée sur un support courbé de 49 mm de rayon, après 100 cycles de flexion avec un rayon minimum de 49 mm.

les fissures observées au MEB dans la partie 4.3.1 ne sont pas dues à la découpe de l’échantillon mais bien à la flexion de celui-ci. Même s’ils ne sont pas parfaitement expliqués, ces résultats mettent en évidence que la résistance des cellules à la flexion peut être influencée (en l’occurrence améliorée) en modifiant les propriétés des couches.

En parallèle de cette étude sur le comportement asymptotique des cellules en flexion, des tests de flexion ont été effectués sur des cellules pour lesquelles le CIGS a été déposé par coévaporation en 1 étape. L’objectif est ici de mettre en évidence l’influence des conditions de dépôt de l’absorbeur sur la résistance mécanique des cellules.

4.3.3 CIGS déposé par coévaporation en 1 étape

Dans le but d’étudier l’influence des propriétés du CIGS sur le comportement des cellules en flexion, un échantillon a été réalisé en déposant le CIGS par coévaporation en 1 étape (procédé décrit en partie 3.1.4). Dans ce mode de dépôt, les quatre composants de la couche sont apportés simultanément avec un flux constant, entraînant une croissance différente de la couche par rapport au procédé en 3 étapes. Notons que le contact arrière de l’échantillon a été déposé dans le bâti Alliance Concept, de même que pour les échantillons étudiés en partie 4.3.2. Des mesures $J - V$ sous éclairage ont été effectuées sur les 18 cellules de l’échantillon avant flexion et après 25, 50, 75 et 100 flexions avec un rayon de courbure de 54 mm. L’évolution des paramètres des cellules des régions A, B et C au cours des 100 cycles de flexion est tracée en figure 4.19. Les données sont normalisées par rapport à la valeur initiale de chaque paramètre. On constate cette fois

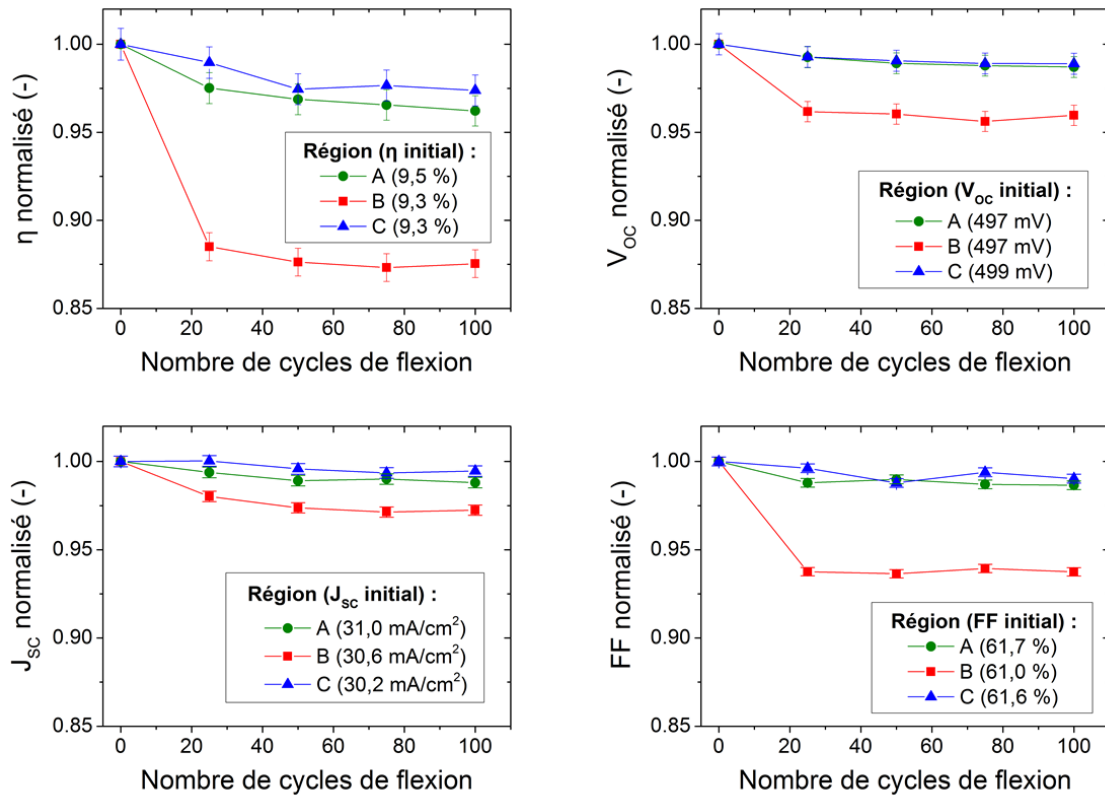


Figure 4.19 – Evolution des valeurs moyennes dans les régions A, B et C des caractéristiques photovoltaïques des cellules au cours de 100 cycles de flexion avec un rayon de courbure de 54 mm. Pour cet échantillon, le CIGS a été déposé par coévaporation en 1 étape. Les données sont normalisées par rapport aux valeurs de chaque paramètre avant flexion, indiquées en légende pour chaque région.

une baisse relative de 12 % du rendement moyen des cellules de la région B et une baisse relative inférieure à 3 % pour les cellules des régions A et C. Comme précédemment, la baisse de rendement est principalement liée à une baisse du FF et du V_{OC} . On note cependant une baisse du J_{SC} plus importante que dans la partie 4.3.2 (baisse relative de 2,5 % ici pour la région B et inférieure à 1 % précédemment). Le fait que la région B soit plus affectée que les régions A et C montre à nouveau que la dégradation des cellules est d'autant plus importante que le rayon de courbure est faible, ce qui confirme que la dégradation est provoquée par les cycles de flexion et non par la pose répétée des pointes de mesure. On observe également que la dégradation des cellules se produit lors des premiers cycles de flexion et qu'après 25 cycles, les paramètres sont stabilisés. Ce phénomène est cohérent avec une dégradation des cellules par fissuration des couches : lors des flexions, les couches se déforment sous l'effet des contraintes et stockent ainsi de l'énergie élastique. Selon le critère de Griffith, à partir d'une contrainte seuil

propre à chaque matériau, l'énergie élastique est relaxée par la fissuration du matériau à condition que l'énergie ainsi relaxée soit supérieure à l'énergie requise pour rompre le matériau [205]. Si cette contrainte seuil est atteinte lors des premiers cycles de flexion, des fissures se forment, réduisant ainsi les contraintes internes des couches. Une fois les fissures formées, la contrainte seuil n'est donc plus atteinte lors des cycles suivants s'ils sont effectués avec un rayon de courbure identique. Le matériau ne se fissure plus et les propriétés des cellules restent constantes.

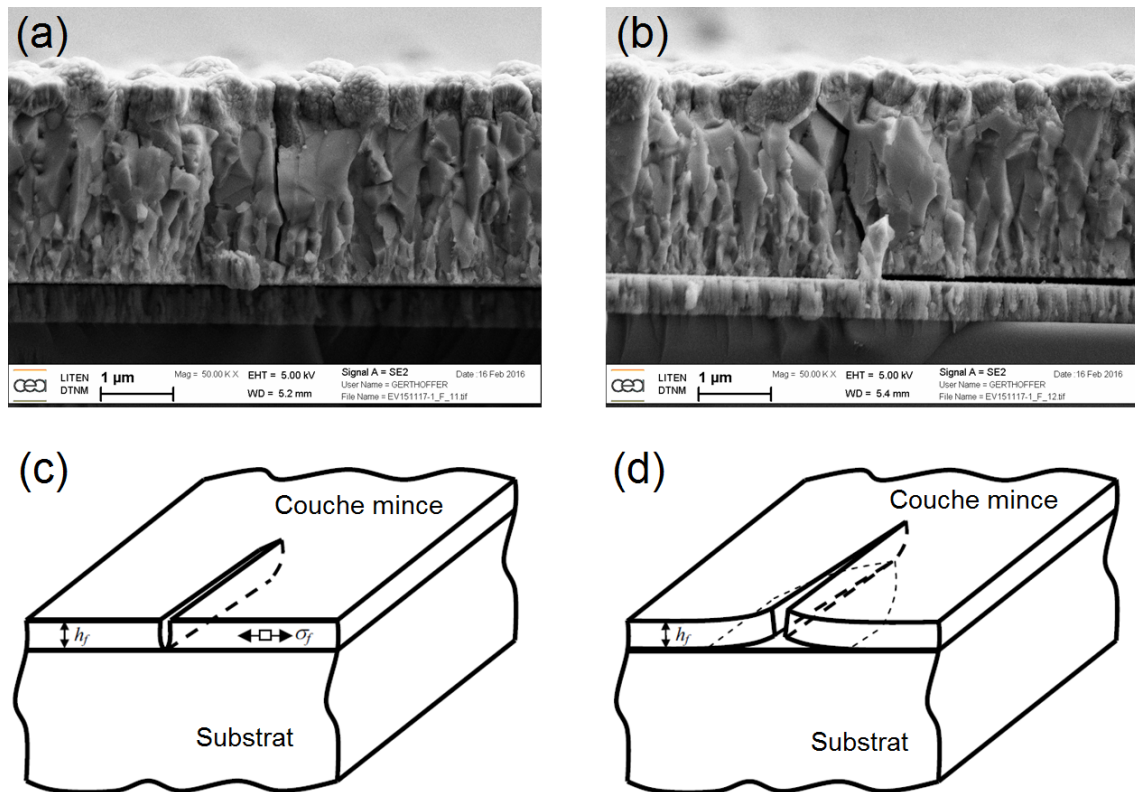


Figure 4.20 – (a,b) Observation au MEB par la tranche de cellules à base de CIGS déposé par coévaporation en 1 étape après 100 cycles de flexion à 54 mm de rayon de courbure. Pendant l'observation, l'échantillon est maintenu courbé sur un support cylindrique de 49 mm de rayon. (c,d) Illustrations schématiques de deux modes de rupture d'une couche mince d'épaisseur h_f sous l'effet de contraintes biaxiales en tension σ_f : (c) fissuration simple et (d) fissuration accompagnée de délaminage [221].

Des cellules extraites de la région B de l'échantillon testé ont ensuite été observées par la tranche au MEB en les maintenant courbées sur un support cylindrique de 49 mm de rayon de courbure (figure 4.20(a,b)). Ces images permettent de constater premièrement que le CIGS présente des petits grains, en particulier au voisinage du Mo, et une structure colonnaire. Comme le taux Cu/III ne dépasse jamais 1 pendant le dépôt

en 1 étape, la croissance des grains n'est pas facilitée par la présence de phases Cu_{2-y}Se , ce qui explique que les grains soient plus petits que pour un CIGS déposé en 3 étapes. D'autre part, deux types de fissures sont observés : des fissures simples, traversant les cellules depuis l'interface Mo-CIGS jusqu'à la surface du ZnO:Al (figure 4.20(a)) et des fissures accompagnées de délamination à l'interface Mo-CIGS (figure 4.20(b)). Ces deux types de fissure sont illustrés respectivement en figures 4.20(c) et (d). Ce sont des modes connus de rupture des couches minces sous l'effet de contraintes biaxiales en tension qui sont étudiés dans plusieurs travaux [221, 222]. Le transport des charges électriques entre le CIGS et le Mo se faisant dans la direction perpendiculaire au plan des couches, les charges photogénérées dans les zones délaminées ont une distance plus importante à parcourir pour être collectées dans les zones encore en contact. Si cette distance est grande devant la longueur de diffusion des porteurs, les charges se recombinent avant d'être collectées. La délamination du CIGS entraîne donc une diminution de la collecte des charges photogénérées qui peut expliquer la baisse du FF , du V_{OC} et du J_{SC} . Une forte adhésion à l'interface Mo-CIGS est donc requise pour empêcher ce mode de dégradation.

Comme pour les échantillons étudiés dans la partie précédente (4.3.2), l'électrode arrière de l'échantillon étudié ici a été déposée dans le bâti Alliance Concept, avec les mêmes paramètres de dépôt. Ces échantillons ne diffèrent donc que par le procédé utilisé pour déposer le CIGS (3 étapes précédemment et 1 étape ici). Ces derniers tests de flexion montrent donc que le comportement en flexion des cellules est dépendant des propriétés du CIGS, en particulier de sa microstructure et de son adhésion à l'interface avec le Mo.

4.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis d'aborder différents points liés à l'utilisation de substrats en verre ultra-fin pour la fabrication de cellules CIGS. L'étude comparative entre les cellules fabriquées sur verre ultra-fin et sur verre sodocalcique démontre la faisabilité de cellules CIGS sur verre ultra-fin avec un procédé classique de dépôt du CIGS par coévaporation, pendant lequel la température du verre atteint $560\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant, les rendements les plus élevés obtenus de cette façon atteignent 12,8 % pour les cellules fabriquées sur verre sodocalcique et 11,2 % pour les cellules fabriquées sur verre ultra-fin. Nous montrons dans cette étude que cet écart est lié à un apport insuffisant de sodium dans le CIGS dans le cas du substrat en verre ultra-fin. Comme pour les autres substrats flexibles, le sodium doit donc être incorporé au CIGS par une technique alternative. L'utilisation d'une couche barrière en SiN_x et d'une électrode arrière en bicouche Mo-t/Mo:Na a ensuite permis d'obtenir des propriétés identiques sur les deux types de substrat et d'atteindre un rendement record de 12,1 % sur verre ultra-fin. Toutefois, nous montrons que le

contact arrière en bicouche Mo/Mo:Na utilisé ne permet pas d'incorporer suffisamment de sodium dans le CIGS. L'optimisation des conditions de dépôt du contact arrière est donc nécessaire pour favoriser la diffusion du Na.

L'autre point abordé concerne la flexibilité mécaniques des cellules fabriquées sur verre ultra-fin, un aspect des cellules CIGS flexibles très peu étudié dans la littérature. Nous montrons en partie 4.3.1 que des cycles de flexion répétés avec un rayon de courbure de l'ordre de 50 mm peut conduire à une dégradation significative des cellules affectant principalement leur FF et leur V_{OC} dès les premiers cycles de flexion, et ce de manière irréversible. Dans tous les cas étudiés, les cellules sont plus détériorées dans la région la plus courbée de l'échantillon. Pour un rayon de courbure donné, la dégradation des cellules n'est pas aussi prononcée pour tous les échantillons. En particulier, les résultats de la partie 4.3.2 montrent que les cellules fabriquées après le remplacement du bâti de dépôt de l'électrode en Mo semblent mieux supporter les tests de flexion, indiquant que les propriétés des couches influent sur le comportement des cellules en flexion. La dernière partie (partie 4.3.3) va également dans ce sens, en montrant que la dégradation des cellules pour lesquelles le CIGS est déposé par coévaporation en 1 étape est plus prononcée que lorsque le CIGS est déposé en 3 étapes. La dégradation des cellules est partiellement expliquée par l'observation au MEB de fissures traversant les couches minces (excepté le Mo), parfois accompagnées de délamination à l'interface Mo-CIGS. Ces fissures sont formées sous l'effet des contraintes mécaniques internes générées dans les couches pendant les flexions. Dans le but d'évaluer ces contraintes, les propriétés mécaniques des couches de Mo et de CIGS sont déterminées par nanoindentation dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Propriétés mécaniques intrinsèques du Mo et du CIGS

Sommaire

5.1	Module de Young et dureté	118
5.1.1	Module de Young et dureté du Mo	118
5.1.2	Module de Young et dureté du CIGS	122
5.2	Ténacité et contraintes résiduelles du CIGS	128
5.2.1	Mesure des empreintes et des fissures	128
5.2.2	Détermination de la ténacité et des contraintes résiduelles . . .	130
5.3	Conclusion du chapitre	133

Le chapitre 4 a permis de montrer que la flexion des cellules CIGS fabriquées sur verre ultra-fin pouvait conduire à la formation de fissures dans les couches minces, sous l'effet de contraintes en tension. Les propriétés mécaniques des couches minces doivent donc être prises en compte pour étudier le comportement des cellules en flexion. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les propriétés mécaniques du Mo et du CIGS à partir d'essais de nanoindentation. Dans la première partie sont déterminés le module de Young et la dureté des deux couches. Le module de Young caractérise la réponse élastique du matériau lorsqu'il est soumis à une force. Il sera utilisé dans le chapitre suivant pour évaluer les contraintes internes générées dans le CIGS lors des flexions. La dureté exprime la résistance du matériau à la pénétration d'un corps plus dur. Elle est déduite directement des essais de nanoindentation. En deuxième partie de ce chapitre sera évaluée la ténacité du CIGS. Cette grandeur caractéristique du matériau exprime sa résistance à la propagation de fissures et est donc particulièrement importante pour l'étude du comportement de la couche pendant les flexions.

5.1 Module de Young et dureté

Peu de données existent dans la littérature concernant les propriétés mécaniques des couches de Mo et de CIGS utilisées pour les applications PV. Des valeurs de module de Young comprises entre 133 et 172 GPa pour le Mo et entre 73,4 et 83,6 GPa pour le CIGS ont été reportées par Lin *et al.* [223]. Ces valeurs sont mesurées par nanoindentation sur des couches déposées sur un substrat en polyimide, mais aucun détail n'est donné sur la procédure utilisée. Plus récemment, le module de Young du CIGS a été estimé à $70,4 \pm 6,5$ GPa par des mesures de contrainte-déformation sur des nanopilliers de CIGS [224]. Par ailleurs, le module de Young du Mo est évalué en dehors des travaux rattachés au domaine du PV : 307 ± 4 GPa mesuré par spectrométrie d'ondes élastiques de surface sur une couche mince de Mo déposée par pulvérisation [225] et 290 GPa mesuré par nanoindentation sur du Mo massif [226]. Des valeurs comprises entre 290 et 330 GPa sont rapportées dans d'autres ouvrages [227–229]. La dureté du Mo est évaluée à 6,5 GPa par nanoindentation avec une pointe de Berkovich dans [226]. A notre connaissance, la dureté du CIGS n'a jamais été rapportée. Dans le but de compléter ces données et parce que les propriétés mécaniques des couches minces peuvent varier selon les conditions de dépôt, nous avons mesuré le module de Young et la dureté des couches de Mo et de CIGS utilisées pour nos cellules.

5.1.1 Module de Young et dureté du Mo

Les propriétés du Mo ont été mesurées sur une couche déposée sur un substrat en verre sodocalcique (1,1 mm) dans le bâti Perkin Elmer avec les mêmes paramètres de dépôt que les couches utilisées pour la fabrication des cellules. La couche a une épaisseur de 550 nm, mesurée par profilométrie, et sa surface a une rugosité moyenne (Ra) de 5 nm, estimée à partir de la topographie de surface mesurée par AFM (figure 5.1(a)). Pour les faibles profondeurs de pénétration, la rugosité peut fausser l'interprétation des mesures par nanoindentation en introduisant une erreur sur la détection de surface. D'après la norme ISO 14577 sur la mesure des propriétés des métaux par nanoindentation, la profondeur maximale d'indentation doit être au moins 20 fois supérieure à la rugosité Ra de la surface indentée pour que l'incertitude sur la profondeur indentée soit inférieure à 5 % [230]. Dans le cas du Mo étudié, la profondeur à atteindre selon ce critère est donc 100 nm, ce qui représente 18 % de l'épaisseur de la couche. Par la suite, les indents sont réalisés avec une profondeur maximale h_t de 850 nm. L'image AFM de la figure 5.1(b) montre l'empreinte triangulaire typique laissée par une pointe de Berkovich à la surface du Mo pour $h_t = 850$ nm. Le profil de hauteur le long de la ligne verte traversant l'indent en son centre est tracé en figure 5.1(c) et met en évidence la formation d'un bourrelet autour de l'indent. Ce comportement propre au matériau indique que la hauteur de

contact h_c est supérieure à la profondeur de pénétration h de l'indent lors du chargement, entraînant une augmentation de l'aire projetée du contact A_c par rapport à l'aire calculée à la hauteur h (voir partie 3.2.4). Ce phénomène est pris en compte dans le modèle de Loubet, c'est pourquoi il sera appliqué ici pour déterminer les propriétés de la couche de Mo. D'après le profil de l'indent, la profondeur de l'empreinte par rapport à la surface initiale du Mo (en pointillé sur la figure 5.1(c)) vaut 315 nm. Cette valeur est plus faible que la profondeur maximale atteinte au cours de l'essai (~ 850 nm) en raison du retour élastique du matériau.

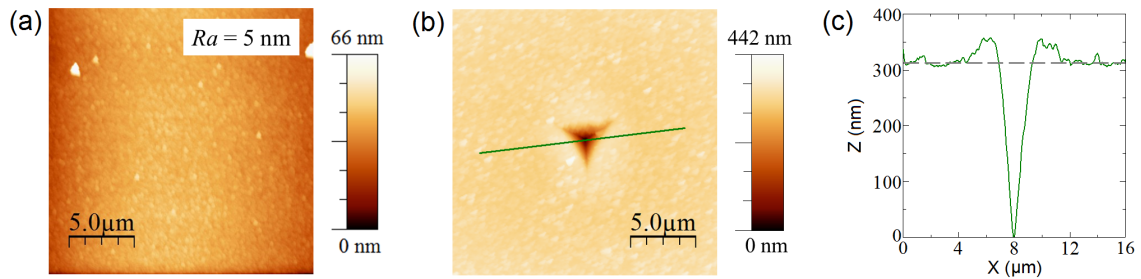


Figure 5.1 – Image AFM de la topographie (a) de la surface du Mo et (b) d'un indent réalisé à la surface du Mo avec une profondeur maximale de 850 nm. (c) Profil de hauteur sur la ligne verte traversant l'indent en (b).

Les courbes force-déplacement ($P(h)$) mesurées au cours de six essais réalisés avec une profondeur maximale de consigne de 850 nm sont tracées en figure 5.2(a). Les courbes sont quasiment confondues, ce qui montre la bonne répétabilité de la mesure. Les indents réalisés ont également été observés au MEB (figure 5.2(b)). Ils sont identiques entre eux et la couche ne semble ni fissurée ni délaminée.

L'évolution en fonction de h du module de Young (E) et de la dureté (H), calculés en appliquant le modèle de Loubet pour dix essais, sont superposés en figure 5.3. Pour le calcul de E , le coefficient de Poisson ν_{Mo} du Mo est fixé à 0,3, ce qui correspond aux valeurs données dans la littérature (0,292 à 0,301 [225]). Contrairement au cas de la silice fondue (présenté en partie 3.2.4) E et H ne prennent pas des valeurs constantes en fonction de h mais décroissent de manière identique pour les dix essais effectués. Ce phénomène s'explique par le fait que le Mo est déposé en couche mince. Par conséquent la réponse du substrat à la pénétration influence la mesure, même lorsque la profondeur h est inférieure à l'épaisseur de Mo, t_{Mo} (indiquée par un trait vertical sur la figure 5.3). Les valeurs de E et H calculées sont donc des valeurs effectives qui prennent en compte les propriétés de la couche de Mo et du substrat en SLG. Lorsque h augmente, l'influence du substrat augmente et celle de la couche mince diminue, c'est

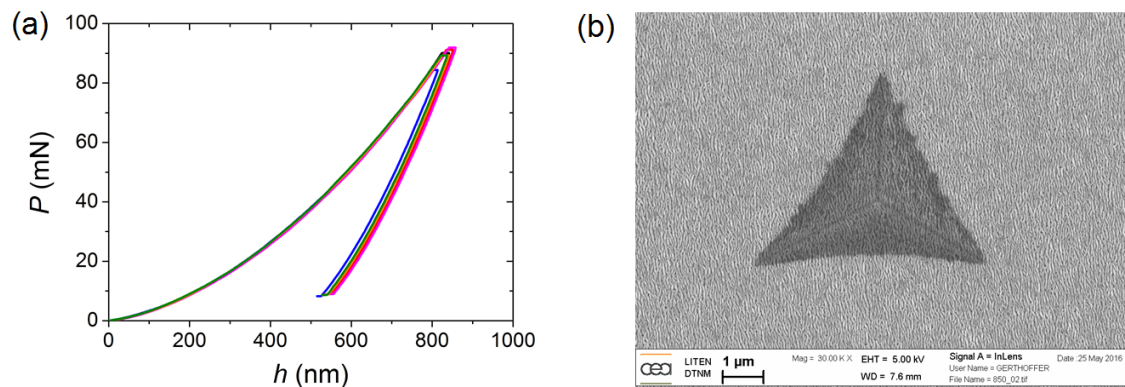


Figure 5.2 – (a) Courbes $P(h)$ mesurées aux cours de six essais d’indentation à la surface du Mo avec une profondeur maximale de consigne de 850 nm. (b) Image MEB d’une empreinte laissée à la surface du Mo après un essai d’indentation avec une profondeur maximale de 850 nm.

pourquoi E et H tendent respectivement vers le module de Young E_{SLG} et la dureté H_{SLG} du substrat en verre sodocalcique. E_{SLG} et H_{SLG} ont été déterminés préalablement par des essais de nanoindentation sur un substrat nu, de la même façon que les propriétés de la silice fondue (partie 3.2.4). Les valeurs obtenues sont respectivement 74 ± 2 GPa et $6,0 \pm 0,2$ GPa, en accord avec les valeurs mesurées par nanoindentation avec une pointe de Berkovich par Pharr ($E_{SLG} = 76,1$ GPa et $H_{SLG} = 6,1$ GPa) [231].

Une solution simple et communément employée pour extraire le module de Young de la couche mince consiste à extrapoler la courbe $E(h)$ jusqu’à l’axe des ordonnées et à lire le module de Young de la couche en $h = 0$ nm [207]. Cette méthode est appliquée ici en utilisant une régression de $E(h)$ avec un polynôme de degré 6. La régression est appliquée à la courbe expérimentale pour les valeurs de $h > h_j$, où h_j correspond à la valeur de h en dessous de laquelle la profondeur de pénétration est trop faible pour calculer E et H avec précision. Pour les essais sur silice fondue, E et H s’écartaient des propriétés du matériau en dessous de $h = 80$ nm, c’est pourquoi cette valeur est reprise ici pour h_j . Les valeurs de E et H calculées pour $h < h_j$ ne sont donc pas prises en compte et sont représentées en gris sur la figure 5.3. Notons que les coefficients du polynôme obtenu par régression de $E(h)$ pour $h > h_j$ sont inférieurs à 10^{-4} en valeur absolue pour les ordres supérieurs ou égaux à 3. En considérant une incertitude relative de 3 % sur la mesure de E , évaluée d’après les mesures répétées sur silice fondue, le module de Young E_{Mo} de la couche de Mo déposée sur SLG est estimé par cette méthode à 289 ± 9 GPa, ce qui est légèrement inférieur au module de Young du Mo massif, compris entre 290 et 330 GPa d’après la littérature [227–229]. Les valeurs concernant le Mo massif sont indiquées par la zone hachurée en bleu sur la figure 5.3(a). Les valeurs de E_{Mo} mesurées par nanoindentation

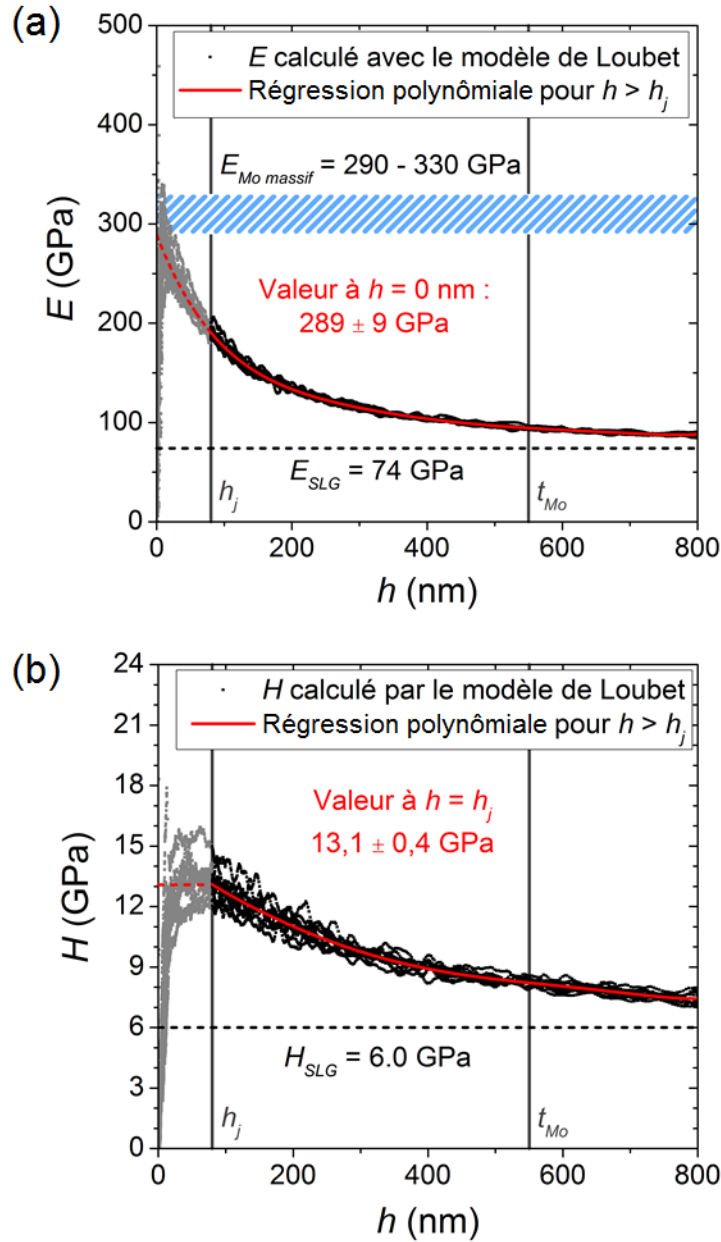


Figure 5.3 – (a) Module de Young et (b) dureté calculés en fonction la profondeur de pénétration avec le modèle de Loubet pour dix essais de nanoindentation sur une couche de Mo de 550 nm d'épaisseur déposée sur un substrat en verre sodocalcique. L'interface Mo-verre est indiquée par la ligne verticale à $h = t_{Mo}$. Les propriétés de la couche sont déterminées à partir d'une régression polynomiale des données expérimentales pour les valeurs de $h > h_j$. Le module de Young E_{SLG} et la dureté H_{SLG} du substrat en verre sodocalcique, mesurés préalablement, sont indiqués par les pointillés horizontaux et les valeurs de module de Young du Mo massif données dans la littérature sont indiquées par la zone hachurée.

par Lin *et al.* sur des couches minces déposées sur substrat en polyimide (comprises entre 133 et 172 GPa) sont significativement plus faibles que la valeur obtenue dans notre étude, ce qui montre l'influence des conditions de dépôt et du substrat sur les propriétés mécaniques des couches. Pour déterminer E_{Mo} avec une meilleure précision, différentes méthodes basées sur des modèles physiques pourraient être appliquées ici, comme le modèle de Bec *et al.* [201].

Pour les profondeurs de pénétration les plus faibles (généralement inférieures à 10 % de l'épaisseur de la couche mince), la dureté effective H n'est pas influencée par la dureté du substrat [207]. Cela se traduit par un plateau sur la courbe $H(h)$ pour les faibles valeurs de h . La méthode couramment employée pour extraire la dureté de la couche consiste donc à lire la valeur de H au niveau du plateau. Cependant, dans notre cas, 10 % de l'épaisseur de la couche correspondent à $h = 55$ nm, ce qui est inférieur à h_j . La courbe $H(h)$ tracée en figure 5.3 ne présente pas de plateau net et la dureté H_{Mo} du Mo ne peut pas être lue directement. La valeur de H obtenue en h_j en appliquant une régression polynômiale de degré 6 aux données expérimentales pour $h > h_j$ vaut $13,1 \pm 0,4$ GPa. Ceci donne un encadrement inférieur de H_{Mo} , dont la valeur est probablement légèrement supérieure. Notons que les coefficients du polynôme obtenu par régression de $H(h)$ pour $h > h_j$ sont inférieurs à 10^{-6} en valeur absolue pour les ordres supérieurs ou égaux à 3. La dureté mesurée est supérieure à la dureté du Mo de 6,5 GPa mesurée sur du Mo massif par Göken *et al.*, également par nanoindentation avec une pointe de Berkovich [226]. Cette différence peut être attribuée aux propriétés différentes des matériaux (microstructure, densité...) ou à la méthode d'interprétation des mesures.

Les propriétés mécaniques des couches de Mo déposées avec les mêmes paramètres de dépôt sur verre ultra-fin n'ont pas été mesurées. Cependant, l'épaisseur et la nature du verre n'ont *a priori* aucune raison de modifier la croissance de la couche. Nous admettrons donc par la suite que les valeurs de E_{Mo} et H_{Mo} mesurées dans cette partie sont également valables dans le cas d'un substrat en verre ultra-fin.

5.1.2 Module de Young et dureté du CIGS

Les propriétés mécaniques du CIGS ont été déterminées par nanoindentation sur une couche de CIGS (déposée par coévaporation en 3 étapes) sur une couche de Mo (déposé dans le bâti Perkin Elmer dans les mêmes conditions que la couche étudiée en 5.1.1) pour deux échantillons : l'un sur un substrat en verre ultra-fin (UTG) et l'autre sur un substrat en verre sodocalcique (SLG). La démarche est détaillée ici uniquement pour l'échantillon sur UTG mais les résultats concernant les deux échantillons sont donnés à la fin de cette partie.

Dix essais de nanoindentation ont été effectués avec une profondeur maximale de consigne de 1050 nm sur une couche de CIGS de $2,3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée sur 550 nm de Mo, sur un substrat en UTG. Les essais ont d'abord été interprétés en appliquant le modèle de Loubet classique (utilisé pour le Mo) mais des valeurs dispersées de E et H ont été obtenues pour les différents essais, attribuées à une rugosité de surface importante. En effet, la rugosité moyenne Ra de la surface du CIGS est estimée par AFM à 31 nm (figure 5.4(a)). D'après le critère énoncé dans la norme ISO 14577 (voir partie 5.1.1), la profondeur de pénétration à atteindre est d'au moins 620 nm, ce qui représente 30 % de l'épaisseur de la couche. Pour limiter l'influence de la rugosité, les essais ont ensuite été interprétés avec la méthode s'appuyant sur la dérivée de h_c par rapport h (appelée « méthode dh_c/dh », détaillée en 3.2.4) appliquée au modèle de Loubet.

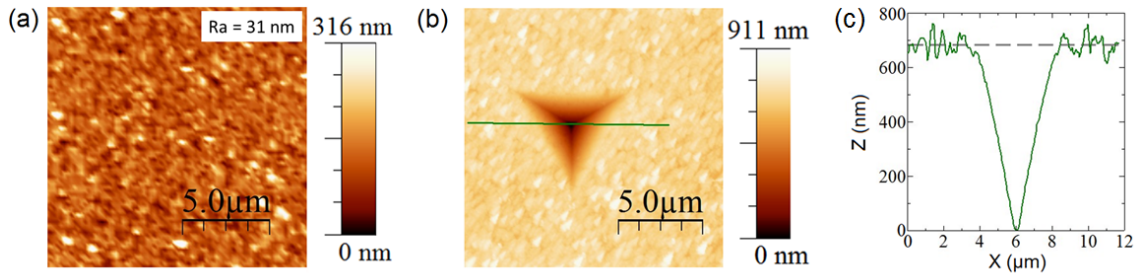


Figure 5.4 – Image AFM de la topographie (a) de la surface du CIGS et (b) d'un indent réalisé à la surface du CIGS avec une profondeur maximale de 1050 nm. (c) Profil de hauteur sur la ligne verte traversant l'indent en (b).

L'image AFM d'un indent réalisé à la surface du CIGS (figure 5.4(b)) et le profil de hauteur à travers l'indent (figure 5.4(c)) ne révèlent ni enfoncement ni bourrelet. Le profil de hauteur met également en évidence la rugosité élevée de la surface du CIGS et montre que la profondeur de l'empreinte est proche de 690 nm, ce qui est inférieur à la profondeur maximale $h_t = 1050$ nm atteinte pendant l'essai en raison du retour élastique du CIGS lors du retrait de la pointe. Les dix courbes $P(h)$ mesurées pour une profondeur de consigne de 1050 nm sont tracées en figure 5.5(a). Celles-ci ne se superposent pas parfaitement pour deux raisons principales : la première est liée à la rugosité de la couche, qui entraîne une détection de surface à des hauteurs différentes selon que la pointe entre en contact avec la couche sur une bosse ou dans un creux. Cela se traduit par un décalage des courbes $P(h)$ les unes par rapport aux autres dans la direction des abscisses. La seconde raison est la formation de fissures radiales dans la couche aux extrémités des angles de l'indent. Ces fissures sont visibles au MEB (figure 5.5(b)) et l'observation d'indents réalisés avec des profondeurs maximales h_t comprises entre 400 et 1600 nm a

permis de constater que les fissures se forment à partir de $h_t \approx 600 \text{ nm}$ (correspondant à une force d'environ 25 mN). Cette valeur correspond à la profondeur h_{max} , à laquelle les courbes $P(h)$ présentent un changement de pente indiqué par la ligne en pointillé sur la figure 5.5(a). La formation de fissures entraîne une dissipation d'énergie connue pour diminuer les valeurs de la courbe $P(h)$ par rapport à la courbe théorique en l'absence de fissure [232,233]. Les valeurs de E et H calculées pour $h > h_{max}$ ne seront pas prises en compte par la suite. Notons que h_{max} est inférieur à la profondeur minimale de 620 nm à atteindre selon la norme ISO 14577 pour que les mesures ne soient pas affectées par la rugosité de surface. Cela justifie d'autant plus l'utilisation de la méthode dh_c/dh .

Comme expliqué dans la partie 3.2.4, la méthode dh_c/dh est valable à condition que le rapport P/S^2 soit indépendant de la pénétration h . L'évolution de P/S^2 en fonction de h , représentée en figure 5.6(a), montre que cette condition est respectée à partir d'une profondeur de pénétration h_j de 100 nm. Pour les profondeurs inférieures à h_j , P/S^2 n'est pas constant en raison de l'imperfection géométrique de la pointe et de la rugosité. Seules les données déterminées sur l'intervalle $[h_j ; h_{max}]$ seront donc prises en compte par la suite. La hauteur de contact h_c est calculée en fonction de h en appliquant l'expression donnée dans le modèle de Loubet (expression (3.21)). La valeur de la dérivée dh_c/dh est alors déterminée à partir d'une régression linéaire de la courbe $h_c(h)$, tracée en

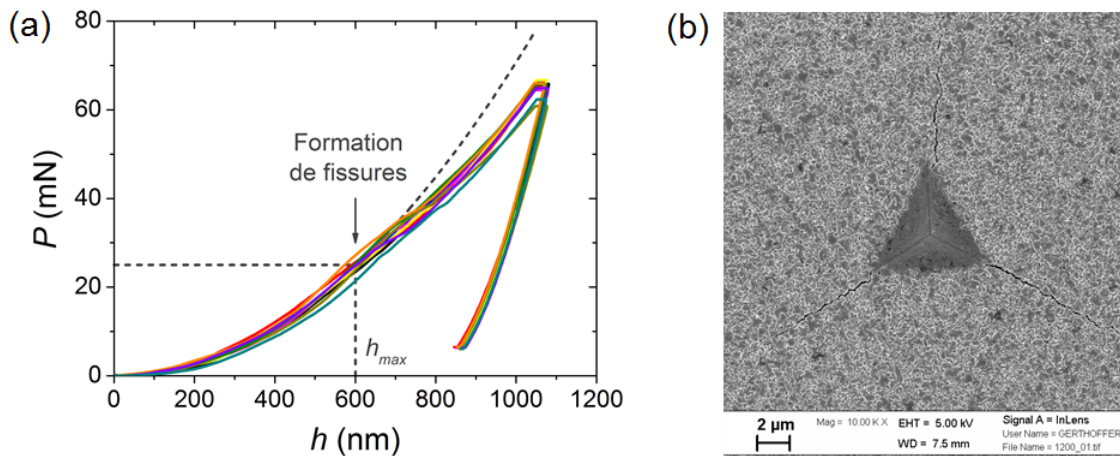


Figure 5.5 – (a) Courbes $P(h)$ mesurées aux cours de dix essais d'indentation à la surface d'une couche de CIGS déposée sur une couche de Mo, sur un substrat en verre ultra-fin. Les courbes présentent un changement de pente en $h_{max} \approx 600 \text{ nm}$ caractéristique de la formation de fissures dans la couche. Le changement de pente est mis en évidence par une extrapolation polynômiale de la partie des courbes obtenue pour $h < h_{max}$. (b) Image MEB d'une empreinte laissée à la surface du CIGS après un essai d'indentation avec une profondeur maximale de 1200 nm. L'indent est choisi profond pour faciliter l'observation de fissures radiales.

figure 5.6(b). La valeur de dh_c/dh obtenue pour la courbe tracée est de 0,981 et la valeur moyenne de dh_c/dh obtenue sur les dix essais vaut 0,988 avec un écart-type de 0,006. L'écart-type est faible, ce qui montre que le comportement mécanique du CIGS est similaire pour les différents essais. L'un des avantages importants de cette méthode est que le calcul de E et H n'est pas affecté par la valeur de h_0 car dh_c/dh est indépendant de h_0 .

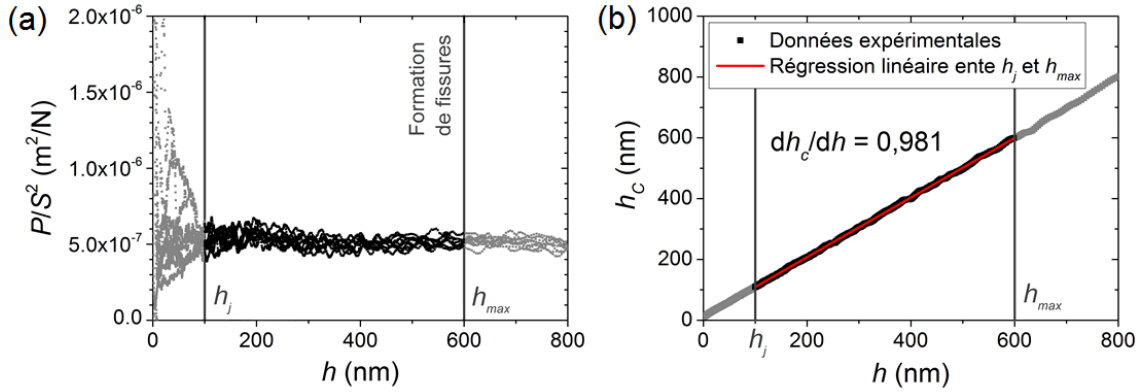


Figure 5.6 – (a) Evolution du rapport P/S^2 en fonction de la profondeur de pénétration pour dix essais de nanoindentation sur CIGS. h_j indique la profondeur à partir de laquelle le rapport P/S^2 est considéré comme constant. (b) Hauteur de contact en fonction de la profondeur de pénétration obtenue pour un essai. La dérivée dh_c/dh est déterminée à partir d'une régression linéaire de cette courbe sur l'intervalle $[h_j ; h_{max}]$.

Connaissant dh_c/dh , le module de Young réduit apparent du contact E_c^* est calculé en appliquant la relation (3.25), dont tous les paramètres sont connus, puis E et H sont calculés respectivement à partir des relations (3.14) et (3.26). Les valeurs obtenues sont tracées en fonction de h en figure 5.7. Bien que le CIGS soit déposé en couche mince, son module de Young E_{CIGS} et sa dureté H_{CIGS} ne sont pas déterminés de la même façon que pour le Mo à partir de E et H . Dans le cas du Mo, E et H sont des valeurs effectives qui dépendent des propriétés de la couche et du substrat. Dans le cas du CIGS, E et H sont calculés en considérant que H et E_c^* sont indépendants de h pour les valeurs considérées (voir partie 3.2.4). Cette hypothèse suggère que les propriétés du matériau indenté sont localement homogènes et est vérifiée par le fait que le rapport P/S^2 est constant sur l'intervalle des profondeurs considéré. E_{CIGS} et H_{CIGS} sont donc déterminés en calculant respectivement la moyenne de E et de H pour les valeurs de h comprises entre h_j et h_{max} . Nous obtenons alors $E_{CIGS} = 70 \pm 2$ GPa, ce qui est proche des valeurs données dans la littérature (73,4 à 83,6 GPa [223] et $70,4 \pm 6,5$ GPa [224]) et $H_{CIGS} = 3,4 \pm 0,1$ GPa.

De la même façon, les propriétés du CIGS ont été mesurées sur une couche déposée

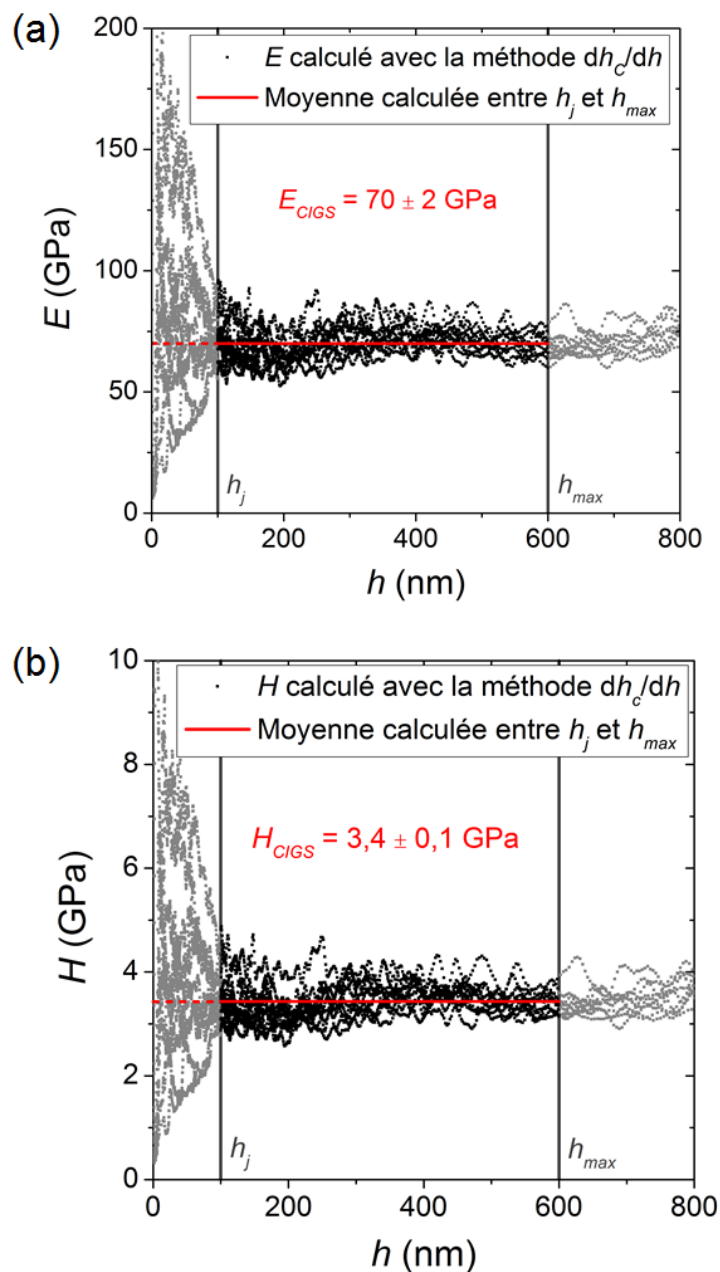


Figure 5.7 – (a) Module de Young et (b) dureté calculés en fonction la profondeur de pénétration avec le modèle de Loubet pour dix essais de nanoindentation sur une couche de CIGS de $2,3 \mu\text{m}$ déposée sur 550 nm de Mo et un substrat en verre ultra-fin. Les propriétés de la couches sont déterminées en moyennant les données expérimentales entre les profondeurs h_j et h_{max} , indiquées par des traits verticaux.

sur Mo avec un substrat en verre sodocalcique. Les valeurs obtenues sont très proches : $E_{CIGS} = 68 \pm 2$ GPa et $H_{CIGS} = 3,0 \pm 0,1$ GPa. La nature du substrat semble donc avoir une influence négligeable sur le module de Young et la dureté du CIGS dans notre cas.

L'utilisation de dh_c/dh pour la détermination des propriétés mécaniques du CIGS peut être discutée. Comme mentionné par Guillonnet *et al.* cette méthode n'est pas adaptée à la caractérisation de couches minces parce que E et H varient sous l'influence du substrat [200]. Les conditions requises pour appliquer cette méthode sont toutefois réunies dans notre cas, comme le montrent l'évolution du rapport P/S^2 (constant à partir de $h_j = 100$ nm) et la relation linéaire observée entre h_c et h . Le CIGS en couche mince est donc un cas limite d'applicabilité de la méthode, qui s'explique par l'épaisseur relativement élevée de la couche (2,3 μm) et par le fait que le module de Young de la couche est proche de celui du substrat (72,9 GPa pour le verre ultra-fin d'après le fournisseur). La couche de Mo a peu d'influence en raison de sa faible épaisseur et de son module de Young élevé (289 GPa) comparé au verre et au CIGS. De plus la dureté H effective est peu influencée par le Mo et le verre aux profondeurs de pénétration considérées. En effet, pour $h_j = 100$ nm, la profondeur de pénétration ne représente que 4 % de l'épaisseur de la couche de CIGS et est donc inférieure aux 10 % à partir desquels la dureté du substrat commence généralement à influencer la mesure [207]. A titre de comparaison, l'évolution de P/S^2 obtenue par indentation sur la couche de 550 nm de Mo déposée sur SLG est tracée en figure 5.8 avec la même échelle en ordonnées que dans le cas du CIGS (figure 5.6). On constate que P/S^2 n'est pas constant pour $h < t_{Mo}$. La méthode dh_c/dh ne peut donc pas être appliquée pour caractériser le Mo.

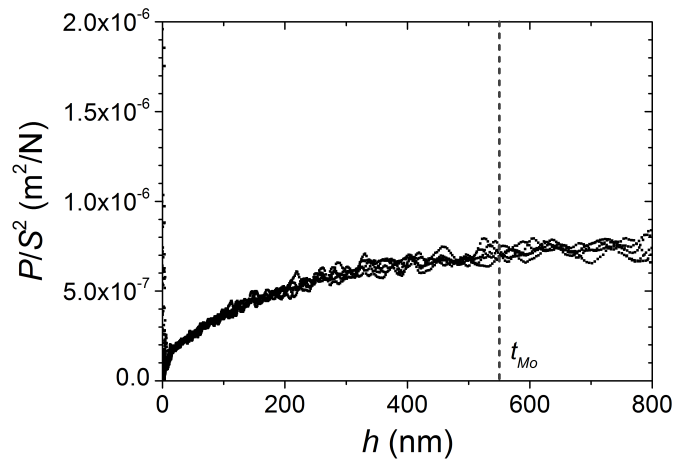


Figure 5.8 – Evolution du rapport P/S^2 en fonction de la profondeur de pénétration pour cinq essais de nanoindentation sur Mo déposé sur verre sodocalcique. L'épaisseur t_{Mo} de la couche est indiquée par la ligne verticale en pointillé.

5.2 Ténacité et contraintes résiduelles du CIGS

Les matériaux utilisés pour les applications flexibles subissent des contraintes qui peuvent entraîner la formation de fissures, comme observé dans la partie 4.3. La connaissance de leur ténacité a donc toute son importance. De nombreuses études sont dédiées à la mesure de cette caractéristique [208, 234–236], mais à notre connaissance, la ténacité du CIGS n'a jamais été rapportée. Cette partie décrit les étapes de la détermination de la ténacité et des contraintes résiduelles du CIGS en appliquant la méthode présentée par Thurn *et al.* [206], résumée dans la partie 3.2.4. Cette méthode prend en compte l'influence du substrat et des contraintes résiduelles de la couche sur la propagation des fissures et est donc particulièrement adaptée pour la mesure de la ténacité des couches minces comme le CIGS. Les résultats sont présentés pour deux couches de CIGS déposées par coévaporation en 3 étapes : l'une déposée sur Mo/SLG et l'autre sur Mo/UTG. Pour les deux échantillons, la couche de Mo a une épaisseur de 550 nm et est déposée dans le bâti Perkin Elmer dans les mêmes conditions que la couche étudiée dans la partie 5.1.1. Les deux échantillons étudiés sont ceux sur lesquels le module de Young et la dureté du CIGS ont été mesurés dans la partie 5.1.2. Les valeurs de E_{CIGS} et H_{CIGS} déterminées précédemment pour chacun d'eux seront donc reprises dans cette partie. L'objectif est ici d'observer l'influence du substrat en comparant deux couches de CIGS de microstructures différentes (en raison de l'apport de Na dans le cas du substrat en SLG) et de contraintes résiduelles *a priori* inégales en raison de la différence de CTE entre les deux substrats.

5.2.1 Mesure des empreintes et des fissures

Des essais d'indentation ont été effectués sur chacun des deux échantillons avec une profondeur maximale de consigne h_t comprise entre 400 et 1500 nm. La force maximale P_t atteinte sur cet intervalle de valeurs de h_t est comprise entre 10 et 160 mN. Les indents ont ensuite été observés au MEB. La figure 5.9 montre par exemple des indents effectués avec des profondeurs h_t de 400, 750, 1200 et 1400 nm. On peut constater l'augmentation de la taille de l'empreinte lorsque h_t augmente et la formation de fissures radiales pour les indents les plus profonds. D'après les courbes $P(h)$, nous avons vu dans la partie précédente que ces fissures se forment à partir d'une force $P \approx 25$ mN, correspondant à une profondeur de pénétration d'environ 600 nm. Ceci est confirmé par les observations au MEB, qui montrent la présence de fissures uniquement autour des indents réalisés avec une profondeur h_t supérieure à 600 nm. Pour chaque indent a été calculée la moyenne dans les trois directions de la dimension a de l'empreinte et la moyenne dans les trois directions de la distance c entre le centre de l'empreinte et l'extrémité extérieure des fissures. Les longueurs a et c sont représentées sur l'image MEB d'un indent en

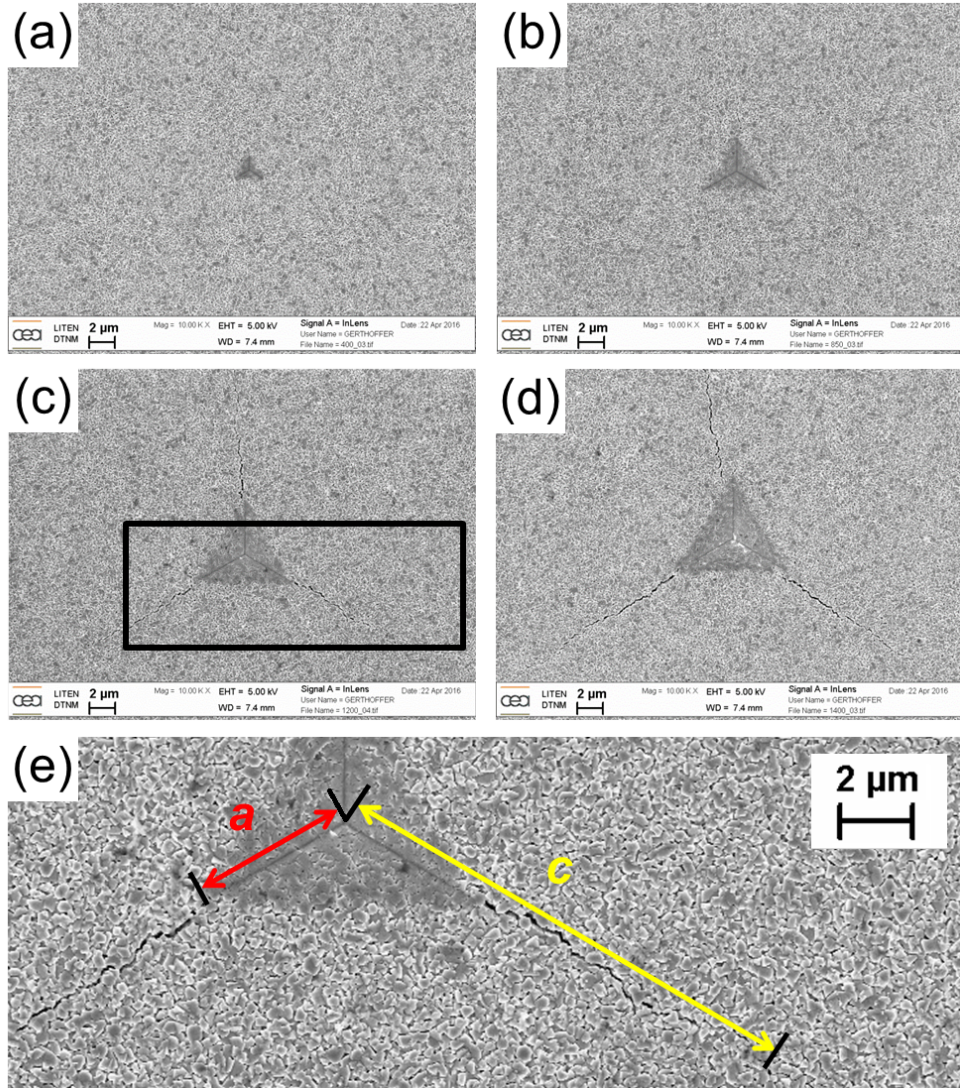


Figure 5.9 – Image MEB d’indents réalisés à la surface du CIGS avec des profondeurs maximales h_t de (a) 400 nm, (b) 750 nm, (c) 1200 nm et (d) 1400 nm. La figure (e) est un agrandissement de la zone encadrée en figure (c) représentant les grandeurs a et c .

figure 5.9(e).

La figure 5.10 montre l’évolution de la dimension a des indents en fonction de la force P_t pour chacun des deux échantillons. En accord avec la relation (3.28), a est proportionnel à $P_t^{0,5}$. On note A le coefficient de proportionnalité. D’après la relation (3.28), A est donné par l’expression suivante :

$$A = \left(\frac{4}{3\sqrt{3}} \right)^{1/2} H^{-1/2} \quad (5.1)$$

Le coefficient A est déterminé par régression des données expérimentales. On constate

une très bonne correspondance entre la courbe obtenue par régression et les données expérimentales. Les valeurs de A obtenues pour le CIGS déposé sur Mo/SLG et sur Mo/UTG sont respectivement $15,5 \pm 0,1 \mu\text{m}/\text{N}^{0,5}$ et $15,1 \pm 0,1 \mu\text{m}/\text{N}^{0,5}$. Le fait que a suive parfaitement une loi en $P_t^{0,5}$ indique que la dureté effective du matériau indenté est constante, ce qui confirme l'absence d'influence des couches sous-jacentes constaté dans la partie 5.1.2. D'après la relation (5.1), nous pouvons calculer la dureté du CIGS à partir des valeurs de A . Nous obtenons ainsi une dureté H_{CIGS} de 3,2 GPa pour le CIGS déposé sur Mo/SLG et 3,4 GPa pour le CIGS déposé sur Mo/UTG. Ces valeurs sont très proches des valeurs déterminées dans la partie 5.1.2 sur les mêmes échantillons (respectivement 3,0 et 3,4 GPa).

5.2.2 Détermination de la ténacité et des contraintes résiduelles

La ténacité et les contraintes résiduelles du CIGS sont déterminées à partir des relations (3.32) et (3.36), qui relient la longueur c à la dimension a des indents. Seuls les indents présentant des fissures sont donc considérés par la suite. Sur la figure 5.11 est représentée l'évolution de la longueur c en fonction de a pour les indents effectués sur chacun des deux échantillons. Comme prédit par le modèle décrit par Thurn *et al.*, deux régimes de propagation des fissures peuvent être distingués. Le premier, observé pour les valeurs de $a < a_0$, correspond à la propagation de fissures semi-elliptiques de la même façon que dans un matériau massif (voir partie 3.2.4). Sur cet intervalle

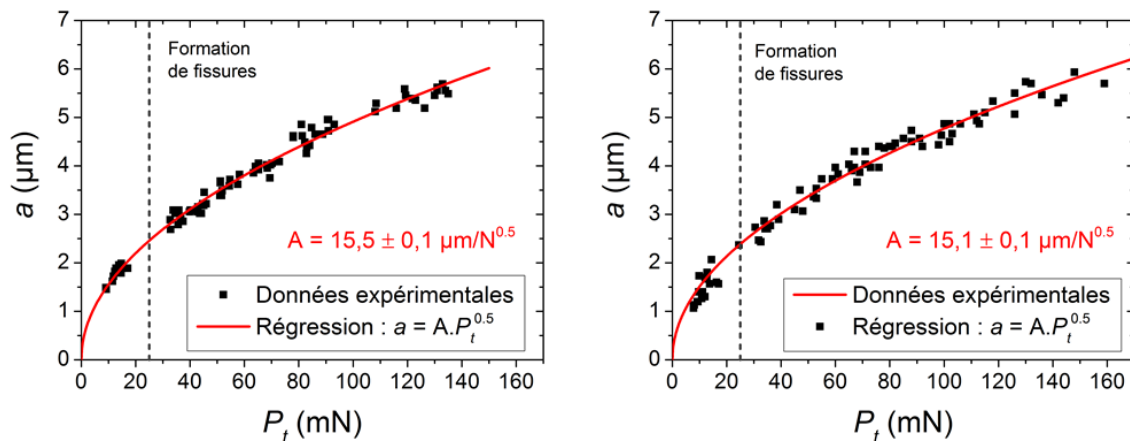


Figure 5.10 – Evolution de la dimension a des indents en fonction de la force maximale appliquée P_t pendant les essais d'indentation sur la couche de CIGS déposée (a) sur Mo/SLG et (b) sur Mo/UTG. La force P_t à partir de laquelle les fissures se forment est indiquée par un trait en pointillé. Les courbes sont obtenues par régression des données à partir de la formule indiquée dans la légende. Le paramètre A déterminé par régression est indiqué sur chaque figure.

de valeurs de a , l'évolution de c est approximativement proportionnelle à $a^{4/3}$, ce qui correspond à la propagation de fissures dans le cas d'une couche sans contrainte. Le second régime est observé lorsque $a > a_0$ et est caractérisé par une augmentation plus rapide de c en fonction de a . Ce second mode correspond à la propagation de fissures traversant la couche, pour lequel il est prévu que c soit proportionnel à a^4 . Une régression des données expérimentales est effectuée avec une fonction proportionnelle à $a^{4/3}$ pour $a < a_0$ et proportionnelle à a^4 pour $a > a_0$. Les facteurs de proportionnalité obtenus (respectivement B et C pour chaque intervalle de a) sont indiqués sur chaque graphique de la figure 5.11. Tandis que les courbes de régression se superposent bien aux données expérimentales dans le cas du CIGS sur Mo/SLG, on constate une moins bonne correspondance dans le cas du CIGS sur Mo/UTG. Ceci s'explique par une plus grande dispersion des données et probablement par l'existence de contraintes résiduelles dans la couche (pour $a < a_0$). Si l'on compare les données des deux échantillons et les valeurs des paramètres B et C obtenues par régression, on constate que pour une longueur a fixée, la longueur c est plus élevée dans le cas de l'échantillon sur verre ultra-fin que dans le cas de l'échantillon sur verre sodocalcique. Le CIGS déposé sur Mo/UTG se fissure donc plus facilement. En a_0 , la longueur c prend approximativement la valeur $c_0 = 14,0 \mu\text{m}$ pour le CIGS déposé sur Mo/SLG et $c_0 = 17,5 \mu\text{m}$ pour le CIGS déposé

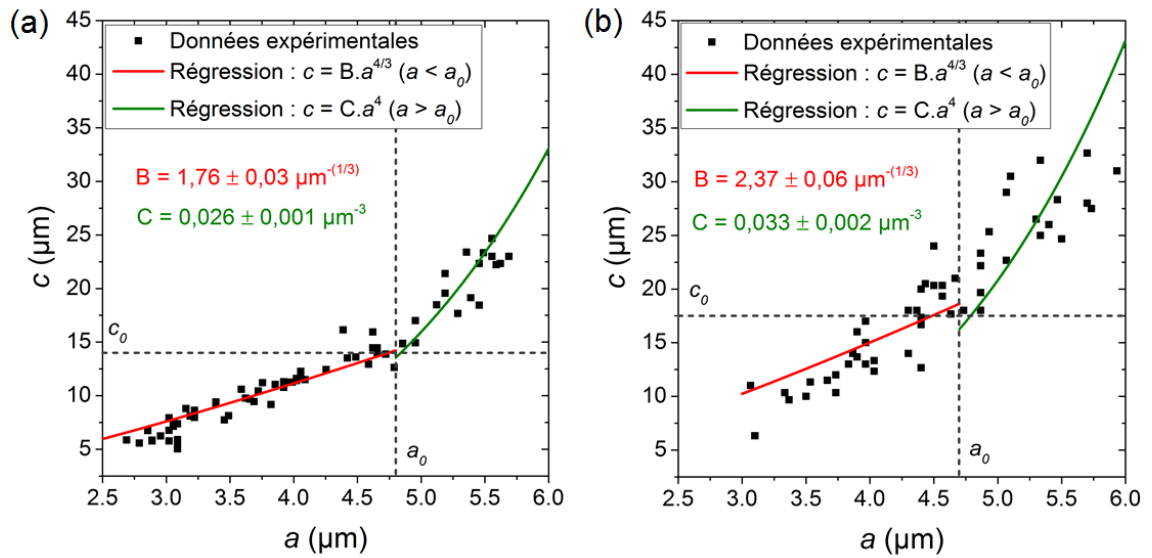


Figure 5.11 – Evolution de la distance c entre le centre des indents et l'extrémité des fissures en fonction de la longueur a des indents pour l'échantillon sur substrat (a) en verre sodocalcique et (b) en verre ultra-fin. Un changement de pente est observé dans les deux cas. Les longueurs a et c correspondantes sont notées respectivement a_0 et c_0 . Les courbes sont obtenues par régression des données pour $a < a_0$ et $a > a_0$ à partir des expressions données dans la légende. Les paramètres B et C déterminés par régression sont indiqués sur chaque figure.

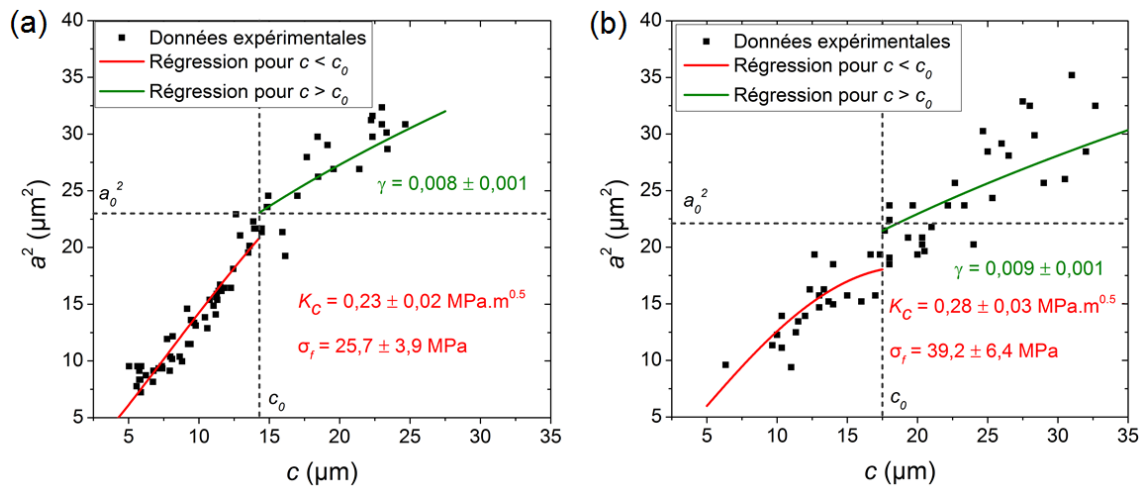


Figure 5.12 – Evolution de a^2 en fonction de la longueur c des fissures pour l'échantillon sur substrat (a) en verre sodocalcique et (b) en verre ultra-fin. Les valeurs de a_0^2 et de c_0 déduites de la figure 5.11 sont reportées. Les courbes sont obtenues par régression des données à partir de la formule (3.32) pour $c < c_0$ et à partir de la formule (3.36) pour $c > c_0$. Les valeurs de K_c , σ_0 et γ déterminées par régression sont indiquées sur chaque figure.

sur Mo/UTG. Pour les deux échantillons a_0 est proche de $4,7 \mu\text{m}$. Cette valeur de a est obtenue pour une profondeur de pénétration h_t d'environ $1,2 \mu\text{m}$, c'est-à-dire pour $h_t/d_c \approx 0,6$ (avec d_c l'épaisseur de la couche). Dans leur étude sur des couches d'alumine de $16 \mu\text{m}$ d'épaisseur, Thurn *et al.* constatent également que la propagation de fissures traversant la couche commence lorsque le rapport $h_t/d_c = 0,6$.

Sur la figure 5.12 est tracée l'évolution de a^2 en fonction de c pour chacun des deux échantillons. Les valeurs de c_0 et de a_0^2 déduites de la figure 5.11 sont indiquées par les pointillés afin de distinguer les deux modes de propagation des fissures. Pour les valeurs de c inférieures à c_0 , la relation entre a^2 et c est donnée par l'expression (3.32). Les paramètres de cette équation sont tous connus excepté la ténacité K_c et les contraintes résiduelles σ_0 . Une régression des données expérimentales à partir de la relation (3.32) est donc effectuée pour $c < c_0$ en ajustant simultanément les paramètres K_c et σ_0 . Les valeurs obtenues sont indiquées sur chaque graphique de la figure 5.12 : $K_c = 0,23 \pm 0,02 \text{ MPa.m}^{0,5}$ et $\sigma_0 = 25,7 \pm 3,9 \text{ MPa}$ pour le CIGS déposé sur Mo/SLG et $K_c = 0,28 \pm 0,03 \text{ MPa.m}^{0,5}$ et $\sigma_0 = 39,2 \pm 6,4 \text{ MPa}$ pour le CIGS déposé sur Mo/UTG. On constate que des valeurs proches de K_c sont obtenues pour les deux échantillons et que ces valeurs sont faibles. A titre de comparaison, la ténacité des couches d'alumine déterminée par Thurn *et al.* avec la même méthode est d'environ $2 \text{ MPa.m}^{0,5}$ [206], soit un ordre de grandeur plus élevée. Les contraintes σ_0 sont relativement faibles et

sont positives pour les deux échantillons, indiquant que les couches sont contraintes en tension. Elles sont néanmoins significativement plus grandes dans le cas du CIGS déposé sur Mo/UTG. Ce résultat est cohérent avec le fait que le verre ultra-fin a un coefficient de dilatation thermique plus faible que le verre sodocalcique (voir paragraphe « Contraintes thermiques » dans la partie 2.2.1). Puisque la ténacité est similaire pour les deux échantillons, la fissuration plus facile du CIGS déposé sur Mo/UTG s'explique donc par ses contraintes résiduelles en tension plus importantes.

Nous nous intéressons maintenant aux valeurs de c supérieures à c_0 . Dans ce régime de propagation des fissures, la relation entre a^2 et c est donnée par l'expression (3.36). En reprenant les valeurs de K_c et σ_0 déterminées précédemment, le seul paramètre inconnu dans l'équation est maintenant le coefficient γ . Pour chaque échantillon, la valeur de γ est déterminée en effectuant une régression des données expérimentales pour $c > c_0$ avec la relation (3.36). Les valeurs obtenues sont respectivement $0,008 \pm 0,001$ et $0,009 \pm 0,001$ pour le CIGS déposé sur Mo/SLG et sur Mo/UTG, or d'après son expression, γ dépend de l'élasticité du matériau et est indépendant de K_c et σ_0 . Le fait que γ soit quasiment identique pour les deux échantillons est donc cohérent avec les propriétés élastiques similaires mesurées pour les deux couches de CIGS dans la partie 5.1.2 et renforce le modèle de propagation des fissures sur lequel s'appuie cette étude.

5.3 Conclusion du chapitre

Les travaux présentés dans ce chapitre s'appuient entièrement sur des mesures effectuées par nanoindentation. Ils ont permis d'évaluer dans un premier temps les propriétés élastoplastiques (E et H) des couches minces de Mo et de CIGS utilisées pour la fabrication des cellules solaires sur substrat en verre sodocalcique et sur substrat en verre ultra-fin. Dans un second temps, la résistance à la fissuration des couches minces de CIGS déposées sur Mo/SLG et sur Mo/UTG a été évaluée en déterminant leur ténacité et leurs contraintes résiduelles. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 5.1. Elles confirment ou complètent les rares données de la littérature. La ténacité et les contraintes résiduelles du Mo n'ont pas été mesurées dans ce chapitre car le Mo est difficile à fissurer. En effet, nous n'avons pu observer que de courtes fissures dans le Mo pour des indents de $2,0 \mu\text{m}$ de profondeur. La méthode utilisée ici pour le CIGS n'est donc pas applicable à la couche de Mo. Elle le serait peut-être en utilisant une pointe de type coin-cube, connue pour favoriser la formation de fissures par rapport à une pointe de type Berkovich. Les contraintes résiduelles seront estimées dans le chapitre 6 par profilométrie.

Outre l'intérêt apporté par la valeur obtenue pour chaque paramètre, ce chapitre

Tableau 5.1 – Récapitulatif des valeurs mesurées par nanoindentation dans ce chapitre. Les valeurs de module de Young sont données pour un coefficient de Poisson $\nu = 0,3$.

	Mo (sur SLG)	CIGS (sur Mo/SLG)	CIGS (sur Mo/UTG)
E (GPa)	289 ± 9	68 ± 2	70 ± 2
H (GPa)	$13,1 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$
K_c (MPa.m ^{0,5})	-	$0,23 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,03$
σ_0 (MPa)	-	$25,7 \pm 3,9$	$39,2 \pm 6,4$

présente une méthodologie qui peut être utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques du CIGS, par exemple pour évaluer l'influence des conditions de dépôt ou encore l'influence du substrat sur sa résistance à la fissuration. Dans notre cas, la comparaison des couches de CIGS déposées sur Mo/SLG et sur Mo/UTG montre que le substrat a peu d'influence sur le module de Young et la dureté du matériau. En revanche, le CIGS déposé sur Mo/UTG est caractérisé par une propagation plus facile des fissures. Cette différence ne s'explique pas par une ténacité plus faible mais par le fait que la couche est pré-contrainte en tension, ce qui est cohérent avec le plus faible CTE du verre ultra-fin par rapport à celui du verre sodocalcique. Cette conclusion est particulièrement importante pour la conception de cellules flexibles car elle montre que les propriétés du substrat ont une influence sur la résistance des couches aux sollicitations mécaniques. Suite à ces résultats, il serait par exemple intéressant de comparer les propriétés de couches de CIGS déposées sur Mo/UTG à plus basse température, pour diminuer les contraintes thermiques, ou encore avec des procédés différents (coévaporation en 1 étape, procédé séquentiel). Cette méthode peut également être appliquée pour comparer les propriétés de couches de CIGS déposées sur des substrats différents. On s'attend par exemple à ce que les contraintes thermiques soient négatives (*i.e.* en compression) si le substrat a un CTE supérieur à celui du CIGS, comme le polyimide.

Chapitre 6

Contraintes internes du CIGS en flexion et flexibilité des cellules

Sommaire

6.1	Contraintes résiduelles par profilométrie	136
6.1.1	Préparation des échantillons	136
6.1.2	Détermination des contraintes résiduelles	137
6.2	Contraintes internes du CIGS en flexion	142
6.2.1	Flexion d'une structure multicouche	142
6.2.2	Cas des cellules non encapsulées	143
6.2.3	Prise en compte de l'encapsulation	148
6.3	Conclusion du chapitre	153

Il a été mis en évidence dans le chapitre 4 que la flexion des cellules CIGS élaborées sur verre ultra-fin pouvait entraîner une dégradation des performances des cellules en raison des contraintes générées dans les couches minces. D'après des observations au MEB, cette dégradation peut s'expliquer notamment par la formation de fissures amorcées dans la couche de CIGS. Le chapitre 5 nous a ensuite permis de caractériser les propriétés mécaniques du CIGS et d'estimer les contraintes résiduelles de la couche (*i.e.* en l'absence de flexion) lorsque le substrat est en verre ultra-fin. Le chapitre qui suit est découpé en trois parties dans lesquelles sont exploités les résultats du chapitre 5 selon trois objectifs :

- estimer les contraintes résiduelles du CIGS par la méthode du rayon de courbure, qui fait appel au module de Young du CIGS et du Mo. Les résultats seront comparés aux contraintes résiduelles mesurées par nanoindentation ;
- estimer par le calcul les contraintes internes générées dans la couche de CIGS lors de la flexion mécanique des cellules ;

- prendre en compte l'encapsulation des cellules dans le calcul des contraintes internes et en déduire une architecture permettant de minimiser les contraintes générées dans le CIGS lors des flexions.

6.1 Contraintes résiduelles par profilométrie

Dans le chapitre 5, les contraintes résiduelles de la couche de CIGS déposée sur une couche de Mo et un substrat en verre ultra-fin ont été estimées à $39,2 \pm 6,4$ MPa à partir d'essais de nanoindentation. Dans cette partie, une autre méthode de mesure des contraintes résiduelles de la couche de CIGS est présentée. Cette méthode s'appuie sur la mesure par profilométrie du rayon de courbure qu'adopte l'échantillon sous l'effet des contraintes résiduelles des couches. Elle consiste à estimer dans un premier temps les contraintes résiduelles de la couche de Mo, puis la valeur moyenne des contraintes de l'ensemble Mo + CIGS, ce qui permet ensuite de calculer la valeur des contraintes dans la couche de CIGS. Par rapport à la nanoindentation, la détermination des contraintes résiduelles par profilométrie à l'avantage d'être rapide (car ne nécessite pas d'observer l'échantillon au MEB pour mesurer chaque fissure), et elle peut être appliquée à des couches difficiles à fissurer, comme le Mo.

6.1.1 Préparation des échantillons

Comme expliqué dans la partie 3.2.5, la détermination des contraintes résiduelles d'une couche mince par la méthode du rayon de courbure nécessite que l'échantillon adopte un rayon de courbure constant le long du chemin parcouru par le stylet du profilomètre. Or, dans le cas de substrats carrés, comme les verres ultra-fins utilisés, la courbure n'est pas identique en tout point de l'échantillon. Pour permettre d'appliquer la méthode du rayon de courbure, des substrats en verre ultra-fin ont donc été découpés en rectangles (ou bandes) de $5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, avant de réaliser les dépôts. Avec un tel rapport d'aspect, les contraintes de la couche dans la direction de la largeur de la bande ont un effet négligeable sur la courbure de l'échantillon par rapport aux contraintes dans la direction de la longueur. Par conséquent, l'échantillon se courbe uniquement dans la direction de la longueur et adopte un rayon de courbure constant dans cette direction.

La figure 6.1 montre les échantillons en forme de bandes après découpe du verre (UTG), après dépôt de Mo (Mo/UTG) et après dépôt de CIGS (CIGS/Mo/UTG). Les bandes en verre ultra-fin sont découpées à partir de substrats carrés avec un outil de découpe mécanique. Le verre est d'abord rayé avec une roulette en diamant polycristallin (modèle Penett SDX, MDI) pour créer des amorces de fissure le long de la ligne à découper puis il est rompu par torsion. Les bandes sont ensuite nettoyées de la même

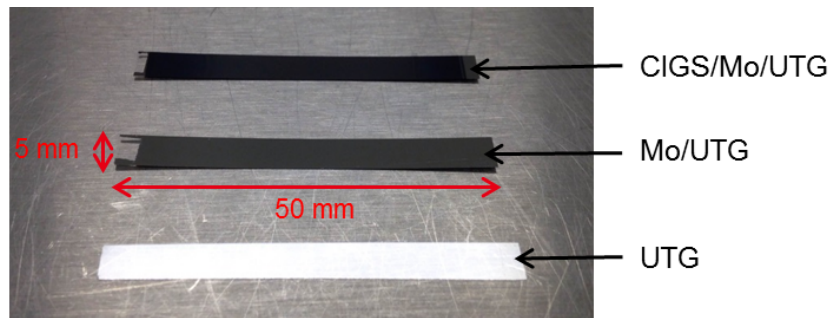


Figure 6.1 – Photographie des échantillons en forme de bandes de 5 mm × 50 mm utilisés pour déterminer les contraintes résiduelles des couches de Mo et de CIGS.

façon que les substrats carrés, avec une solution détergente dans un bac à ultrasons, puis sont rincées à l'eau dé-ionisée et séchées à l'azote. Les dépôts sont réalisés sur les bandes avec les mêmes procédés que sur les substrats carrés.

6.1.2 Détermination des contraintes résiduelles

Contraintes résiduelles du Mo

Le Mo est déposé sur une bande en verre ultra-fin dans le bâti Alliance Concept, avec les mêmes paramètres que le Mo des cellules sur lesquelles ont été effectués les tests de flexion décrits en partie 4.3.2. L'épaisseur de la couche, mesurée par profilométrie, est de 520 nm. Après dépôt, l'échantillon adopte une courbure concave, visible sur la figure 6.1, qui indique que la couche de Mo est contrainte en tension. Le profil de hauteur mesuré au profilomètre dans la direction de la longueur de l'échantillon sur une distance de 30 mm est tracé en rouge sur la figure 6.2(a) et est comparé au profil mesuré sur le même substrat avant dépôt du Mo (en pointillé bleu). Le verre est plat avant dépôt et se courbe avec une amplitude de 220 μm sur la distance mesurée. A partir de ces profils de hauteur, le logiciel du profilomètre peut calculer le rayon de courbure avant et après dépôt de la couche de Mo. Connaissant l'épaisseur du substrat (100 μm), son module de Young (72,9 GPa) et l'épaisseur de la couche de Mo (520 nm), le logiciel calcule ensuite les contraintes résiduelles de la couche en appliquant la formule de Stoney (relation (3.37)). Nous obtenons ainsi une valeur de contraintes de $570,1 \pm 16,7$ MPa. Cette valeur doit ensuite être corrigée pour prendre en compte le fait que l'échantillon adopte une courbure cylindrique et non sphérique, comme le ferait un échantillon circulaire. La valeur corrigée des contraintes est obtenue d'après la formule (3.38) en multipliant la valeur obtenue avec la formule de Stoney (adaptée pour une courbure sphérique) par un coefficient qui dépend de l'épaisseur du substrat et de son module de Young ainsi que de l'épaisseur de la couche et de son module de Young (289 GPa,

mesuré par nanoindentation). La valeur des contraintes résiduelles de la couche de Mo finalement obtenue est $\sigma_{Mo} = 472,5 \pm 13,8$ MPa ce qui correspond aux valeurs typiques de contraintes mesurées pour des couches de Mo déposées par pulvérisation avec une pression d'Ar comprise en 0,2 et 10 mTorr [34, 237].

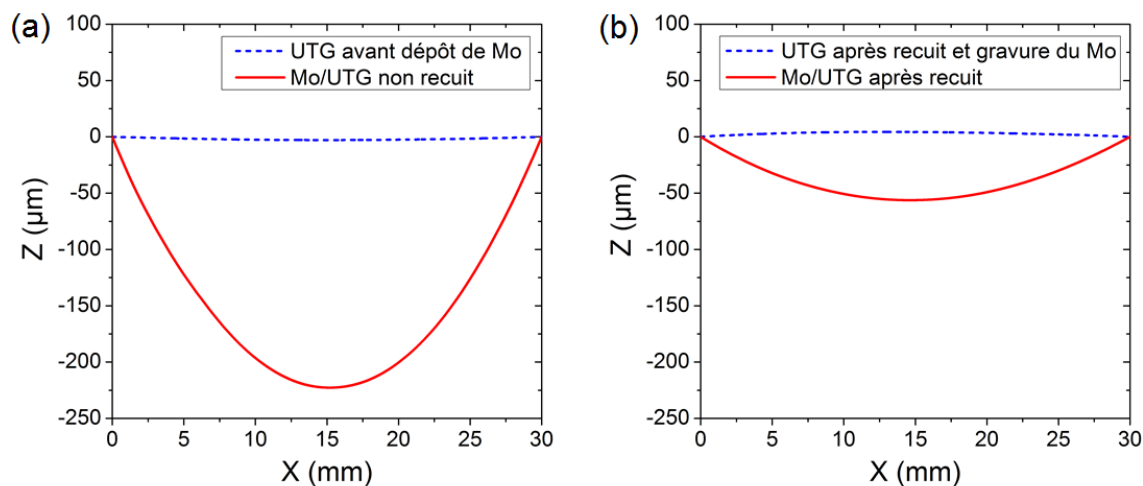


Figure 6.2 – Profils de hauteur mesurés par profilométrie sur un échantillon en forme de bande constitué (a) d'un substrat en verre ultra-fin nu (pointillé bleu) et du même substrat avec une couche de Mo (ligne rouge), (b) du même échantillon après recuit (ligne rouge) et après gravure du Mo (pointillé bleu).

Pour déterminer les contraintes résiduelles du CIGS, il est nécessaire de connaître les contraintes résiduelles de la couche de Mo après dépôt de CIGS. Ces contraintes peuvent être différentes des contraintes mesurées après dépôt de Mo en raison de la température élevée atteinte par le substrat lors du dépôt de CIGS. En effet, Genzel *et al.* ont montré que les contraintes d'une couche de Mo déposée sur du verre étaient partiellement relaxées après un recuit de l'échantillon à une température de 500 °C en raison du fluage du verre [238]. Pour prendre en compte la relaxation possible des contraintes de la couche de Mo lors du dépôt de CIGS, l'échantillon sur lequel ont été mesurées les contraintes du Mo a ensuite été recuit dans l'équipement de coévaporation du CIGS en appliquant un cycle thermique identique au cycle effectué lors du dépôt de CIGS, représenté en figure 3.4, mais sans évaporer les éléments. Le cycle thermique appliqué comprend un plateau de 30 min à 400 °C, puis un plateau de 35 min à 550 °C suivi d'une rampe décroissante pour atteindre 400 °C en 20 min. L'échantillon retourne ensuite naturellement à la température ambiante. Le profil de hauteur de l'échantillon après recuit est tracé en ligne rouge en figure 6.2(b). On constate que l'échantillon est toujours courbé de façon concave mais avec une amplitude de seulement 56 μm . Pour déterminer les contraintes de la couche de Mo après recuit, il est nécessaire de

connaître le profil de hauteur du substrat après recuit, en l'absence de la couche de Mo. Pour cela, le Mo est gravé chimiquement en plongeant l'échantillon dans une solution d'acide nitrique, dans un bac à ultrasons. Le profil de hauteur mesuré sur le substrat après élimination du Mo est tracé en pointillé bleu en figure 6.2(b). On remarque que le verre retrouve une forme quasiment plate, avec une amplitude de seulement 4 μm . Cette faible déformation est attribuée au recuit sous contraintes. Les contraintes résiduelles du Mo sont ensuite déterminées comme précédemment. Les contraintes calculées par le logiciel du profilomètre en appliquant la formule de Stoney valent $193,1 \pm 4,1$ MPa. Une fois la correction appliquée pour prendre en compte la courbure cylindrique de l'échantillon, nous obtenons $\sigma_{\text{Mo,recuit}} = 160,1 \pm 3,4$ MPa. Le recuit a donc entraîné une diminution des contraintes de 312 MPa. Dans leurs travaux, Genzel *et al.* mesurent une relaxation plus faible (167 MPa) [238]. Cependant, dans leur cas, la couche de Mo est dans un état initial différent, avec des contraintes en compression d'une valeur de -1423 MPa. De plus le cycle thermique est effectué à plus basse température et est plus court (rampe de 30 min pour atteindre 500 °C suivi d'un plateau de 5 min à 500 °C avant de stopper le chauffage). Les contraintes relaxées ont toutefois le même ordre de grandeur en valeur absolue.

Contraintes résiduelles de l'ensemble CIGS/Mo

Les couches de Mo et de CIGS sont ensuite déposées sur un autre substrat en verre ultra-fin découpé en bande de mêmes dimensions. Le Mo est déposé dans le bâti Alliance Concept avec les mêmes paramètres que dans la partie précédente et son épaisseur est également de 520 nm. Le CIGS est déposé par le procédé de coévaporation en 3 étapes décrit dans la partie 3.1.4 avec une température maximale de 550 °C atteinte au cours des étapes 2 et 3. L'épaisseur de la couche, mesurée au profilomètre, est de 2,17 μm . Suite au dépôt de Mo et de CIGS, l'échantillon adopte une courbure concave, visible sur la figure 6.1, qui résulte de l'addition des contraintes des deux couches. La méthode du rayon de courbure est appliquée ici pour déterminer la valeur moyenne des contraintes de l'ensemble constitué par les couches de Mo et de CIGS (noté CIGS/Mo). Pour cela, la même méthode est appliquée que pour le calcul des contraintes du Mo seul, en considérant une couche effective comprenant le Mo et le CIGS. L'épaisseur $d_{\text{CIGS/Mo}}$ de cette couche effective est la somme des épaisseurs d_{Mo} et d_{CIGS} des deux couches (donc $d_{\text{CIGS/Mo}} = 2,69$ μm) et son module de Young $E_{\text{CIGS/Mo}}$ est donné d'après la relation (3.40) par :

$$E_{\text{CIGS/Mo}} = \frac{E_{\text{Mo}} d_{\text{Mo}} + E_{\text{CIGS}} d_{\text{CIGS}}}{d_{\text{Mo}} + d_{\text{CIGS}}} \quad (6.1)$$

En utilisant les modules de Young $E_{\text{Mo}} = 289$ GPa $E_{\text{CIGS}} = 70$ GPa mesurés par nanoindentation (partie 5.1), on obtient un module de Young effectif $E_{\text{CIGS/Mo}}$ de 112 GPa.

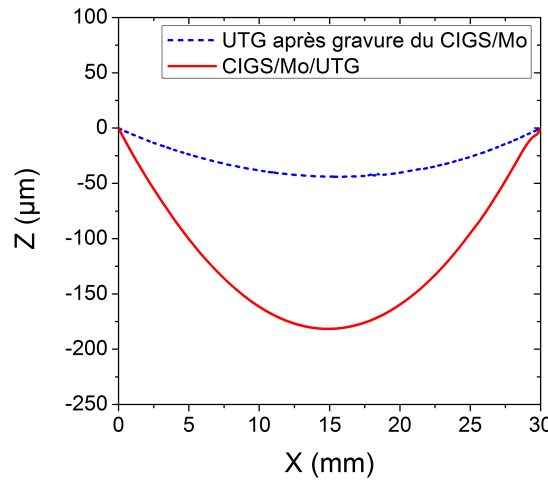


Figure 6.3 – Profils de hauteur mesurés par profilométrie sur un échantillon en forme de bande constitué d’une couche de CIGS sur une couche de Mo déposés sur un substrat en verre ultra-fin (ligne rouge) et sur le même verre ultra-fin après gravure chimique des couches de CIGS et de Mo (pointillé bleu).

Le profil de hauteur mesuré sur l’échantillon après le dépôt des deux couches est tracé en ligne rouge sur la figure 6.3. On retrouve une courbure concave avec cette fois une amplitude de $181 \mu\text{m}$. L’échantillon est ensuite plongé dans une solution d’acide nitrique, dans un bac à ultrasons pour éliminer les deux couches. Sur la figure 6.3 est tracé en pointillé bleu le profil de hauteur mesuré sur le verre nu, après gravure des couches. On constate que le verre est déformé de manière relativement importante (amplitude de $44 \mu\text{m}$) sous l’effet des contraintes présentes lors du dépôt de CIGS. Les contraintes de la couche effective CIGS/Mo calculées en appliquant la formule de Stoney à partir de ces deux courbes valent $72,6 \pm 2,8 \text{ MPa}$. Comme précédemment, cette valeur doit être multipliée par un facteur correctif qui fait intervenir $d_{\text{CIGS/Mo}}$ et $E_{\text{CIGS/Mo}}$ pour prendre en compte la courbure cylindrique de l’échantillon. Les contraintes $\sigma_{\text{CIGS/Mo}}$ de la couche effective, qui correspondent à la moyenne des contraintes de l’ensemble CIGS/Mo, sont finalement estimées à $\sigma_{\text{CIGS/Mo}} = 63,7 \pm 2,4 \text{ MPa}$.

Contraintes résiduelles du CIGS

En considérant que les contraintes σ_{Mo} sont les mêmes après dépôt qu’après recuit de l’échantillon Mo/UTG, on peut maintenant appliquer le principe de superposition de Stoney pour déterminer la valeur des contraintes résiduelles du CIGS (σ_{CIGS}). D’après l’équation (3.39), les contraintes $\sigma_{\text{CIGS/Mo}}$ sont liées aux contraintes σ_{Mo} et σ_{CIGS} par la

relation :

$$\sigma_{CIGS/Mo} = \frac{\sigma_{Mo} d_{Mo} + \sigma_{CIGS} d_{CIGS}}{d_{Mo} + d_{CIGS}} \quad (6.2)$$

A partir de cette relation, nous obtenons $\sigma_{CIGS} = 40,6 \pm 2,2$ MPa. Cette valeur est faible comparée aux contraintes du Mo ($\sigma_{Mo,recuit} = 160,1 \pm 3,4$ MPa après recuit) et est positive, indiquant que la couche est contrainte en tension. De plus, on constate que ce résultat est très proche de la valeur des contraintes du CIGS obtenue par nanoindentation dans la partie 5.2 ($\sigma_{CIGS} = 39,2 \pm 6,4$ MPa dans le cas du substrat en verre ultra-fin). Ces résultats doivent cependant être comparés avec précautions car les couches de Mo n'ont pas été déposées avec le même équipement pour les deux études. Il est donc probable qu'elles aient des contraintes résiduelles différentes d'une étude à l'autre et que le module de Young utilisé pour le Mo ne corresponde pas exactement à celui de la couche de Mo déposée dans le bâti Alliance Concept. Cependant, les contraintes résiduelles du CIGS sont principalement déterminées par l'écart entre le CTE du CIGS et celui du substrat en verre ultra-fin. On s'attend donc à ce que la modification des conditions de dépôt du Mo ait peu d'influence sur la valeur de σ_{CIGS} . Le fait que les valeurs de σ_{CIGS} obtenues par deux méthodes bien différentes (nanoindentation et profilométrie) soient aussi proches démontre la cohérence de ces résultats et confirme que le CIGS déposé sur Mo/verre ultra-fin est dans un état de contraintes en tension. Les épaisseurs de couche et les modules de Young utilisés dans cette étude ainsi que les contraintes déterminées par la méthode du rayon de courbure sont regroupés dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 – Epaisseurs de couche (d_c) et modules de Young (E_c) utilisés pour déterminer les contraintes résiduelles ($\sigma_{c,cyl}$) du Mo non recuit, du Mo recuit, de l'ensemble CIGS/Mo et du CIGS déposés sur un substrat en verre ultra-fin d'épaisseur 100 μm et de module de Young 72,9 GPa. Le coefficient de Poisson est fixé à $\nu = 0,3$ pour l'ensemble des calculs.

	Mo non recuit	Mo recuit	CIGS/Mo	CIGS
d_c (μm)	0,52	0,52	2,69	2,17
E_c (GPa)	289	289	112	70
$\sigma_{c,cyl}$ (MPa)	$472,5 \pm 13,8$	$160,1 \pm 3,4$	$63,7 \pm 2,4$	$40,6 \pm 2,2$

Dans cette partie a été déterminée la valeur des contraintes résiduelles de la couche de CIGS, en l'absence de force extérieure appliquée à l'échantillon. Lors de la flexion des cellules, une composante s'ajoute aux contraintes résiduelles en raison de la déformation de la couche générée par la flexion de la structure. L'objectif de la partie suivante est de déterminer la valeur de cette composante dans le CIGS en fonction du rayon de courbure

de l'échantillon puis d'étudier l'influence des couches utilisées pour l'encapsulation des cellules.

6.2 Contraintes internes du CIGS en flexion

6.2.1 Flexion d'une structure multicouche

Avant de revenir au cas des cellules CIGS, nous présentons ici le cas général d'une structure multicouche en flexion. La figure 6.4(a) représente une structure à n couches courbée avec un rayon R . Dans cette configuration, les couches supérieures sont contraintes en tension et les couches inférieures sont contraintes en compression sous l'effet de la déformation de la structure. Ces deux régions de contraintes opposées sont séparées par un plan non déformé appelé la « fibre neutre ». Le rayon de courbure R de la structure est défini comme la distance entre le centre de courbure et la fibre neutre.

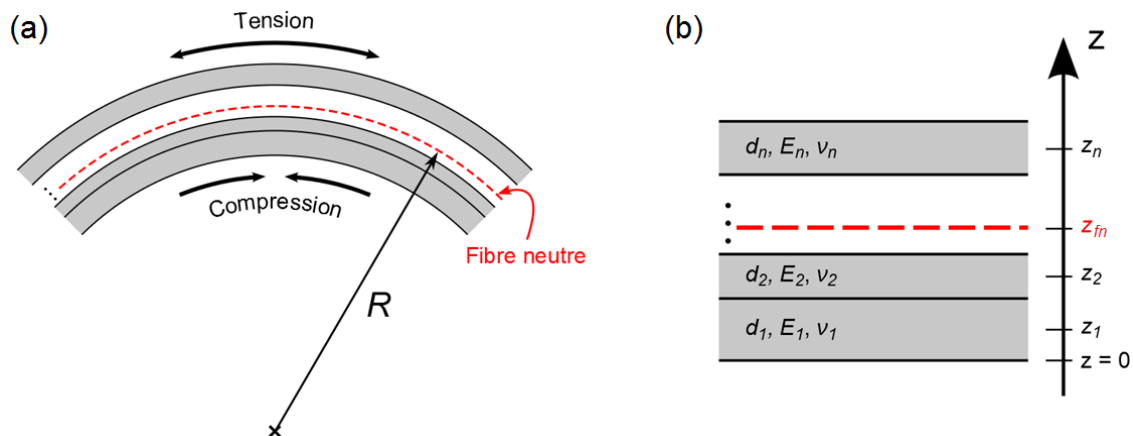


Figure 6.4 – (a) Schéma d'une structure à n couches en flexion avec un rayon de courbure R . Le rayon de courbure est pris entre le centre de courbure et la fibre neutre de la structure, représentée en pointillé rouge. (b) Schéma de la structure à n couches à plat. Chaque couche possède une épaisseur d_i , un module de Young E_i et un coefficient de Poisson ν_i . Sur l'axe z , la limite inférieure de la structure est à la position $z = 0$, le milieu de chaque couche est à la position z_i et la fibre neutre est à la position z_{fn} .

La figure 6.4(b) représente la structure à n couches, où la couche i a une épaisseur d_i , un module de Young E_i et un coefficient de Poisson ν_i . La position des couches est repérées sur un axe z dont l'origine est fixée par la limite inférieure de la structure. Le milieu de chaque couche est à la position z_i et la fibre neutre est à la position z_{fn} . Pour un rayon de courbure R fixé, la déformation ε de la structure à la position z est une fonction

linéaire de la distance par rapport à la fibre neutre. Elle est donnée par la relation [239] :

$$\varepsilon(z, R) = \frac{z - z_{fn}}{R} \quad (6.3)$$

La déformation est nulle en $z = z_{fn}$, positive en $z > z_{fn}$ (tension) et négative en $z < z_{fn}$ (compression). Il est donc nécessaire de connaître la position z_{fn} de la fibre neutre pour calculer la déformation de la structure à la position z . z_{fn} dépend des propriétés de chaque couche selon la relation [239] :

$$z_{fn} = \frac{\sum_{i=1}^n E_i^* d_i z_i}{\sum_{i=1}^n E_i^* d_i} \quad (6.4)$$

où E_i^* est le module de Young réduit de la couche i :

$$E_i^* = \frac{E_i}{1 - \nu_i^2} \quad (6.5)$$

Dans le cas particulier d'une structure constituée d'une couche unique, ou encore dans le cas d'une structure présentant un plan de symétrie, la fibre neutre est située au milieu de l'épaisseur de la structure.

D'après la loi de Hooke, une fois la déformation connue à la position z , la contrainte résultante dans la direction de la déformation peut être déterminée dans le cadre d'une déformation purement élastique en multipliant $\varepsilon(z, R)$ par le module de Young E_i du matériau constituant la couche à la position z . Ce modèle est appliqué par la suite pour calculer les contraintes générées dans le CIGS lors de la flexion des cellules. Deux cas sont distingués : le cas des cellules non encapsulées, comme celles utilisées pour effectuer les tests de flexion dans le chapitre 4, et le cas des cellules encapsulées.

6.2.2 Cas des cellules non encapsulées

Détermination de la déformation

Nous cherchons dans un premier temps à déterminer la déformation du CIGS en fonction du rayon de courbure des cellules. On considère la structure constituée d'un substrat en verre ultra-fin d'épaisseur $d_s = 100 \mu\text{m}$ sur lequel sont déposés $0,55 \mu\text{m}$ de Mo, $2,20 \mu\text{m}$ de CIGS, $0,05 \mu\text{m}$ de CdS et $0,40 \mu\text{m}$ de ZnO. En raison de sa faible épaisseur, le CdS a une influence négligeable sur la distribution des contraintes dans la structure. Il ne sera donc pas pris en compte par la suite. Pour simplifier la détermination de z_{fn} , les couches minces de Mo, de CIGS et de ZnO sont assimilées à une couche

effective unique d'épaisseur d_{eff} égale à la somme des épaisseurs de chaque couche et de module de Young effectif E_{eff} calculé à partir de la relation (3.40), adaptée au cas de trois couches. La structure considérée est représentée en figure 6.5 et les valeurs des épaisseurs et des modules de Young utilisées pour définir la couche effective sont données dans le tableau 6.2. Pour le Mo et le CIGS, nous reprenons les valeurs de module de Young mesurées par nanoindentation dans la partie 5.1. Le module de Young du ZnO n'a pas été mesuré mais des valeurs comprises entre 61 et 125 GPa ont été reportées dans la littérature pour des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation [240]. Nous utilisons ici une valeur intermédiaire de 100 GPa. Ce choix aura peu d'influence sur l'estimation des contraintes dans le CIGS car le module Young de la couche effective est peu modifié par la valeur de module de Young choisie pour le ZnO. Nous obtenons ainsi $d_{eff} = 3,15 \mu m$ et $E_{eff} = 112$ GPa. Remarquons que pour des valeurs de module de Young du ZnO de 61 et 125 GPa, E_{eff} prend respectivement les valeurs de 107 et 115 GPa. Le coefficient de Poisson ν_{eff} de la couche effective est fixé à 0,3.

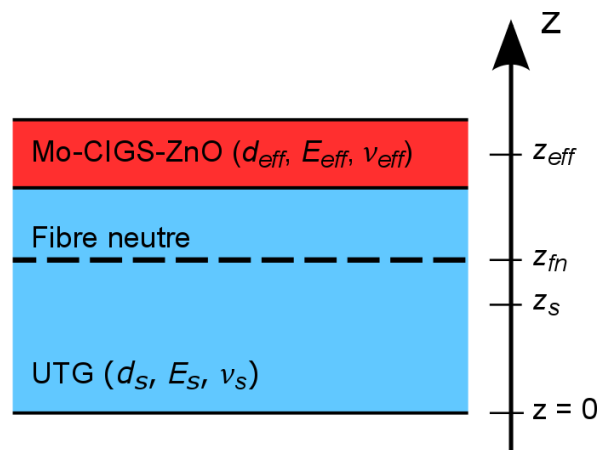


Figure 6.5 – Structure considérée pour estimer les contraintes générées dans le CIGS lors de la flexion de cellules non encapsulées. Le substrat est un verre ultra-fin d'épaisseur $d_s = 100 \mu m$, de module de Young $E_s = 72,9$ GPa et de coefficient de Poisson $\nu_s = 0,208$. La couche effective comprend les couches minces de Mo, CIGS et ZnO. Son épaisseur et son module de Young sont donnés dans le tableau 6.2. Nous considérons un coefficient de Poisson $\nu_{eff} = 0,3$.

En appliquant la formule (6.4) pour déterminer la position de la fibre neutre dans la structure représentée en figure 6.5, nous obtenons $z_{fn} = 52,50 \mu m$. On peut noter que cette valeur est très proche du milieu de la structure (située en $z = 51,58 \mu m$), ce qui s'explique par le fait que la couche effective est fine par rapport au substrat et que ses propriétés (module de Young et coefficient de Poisson) sont relativement proches de celles du verre ultra-fin. Dans ce cas, la structure est assimilable à une structure homogène,

Tableau 6.2 – Valeurs des épaisseurs (d) et des modules de Young (E) considérées pour définir la couche effective utilisée pour calculer la position de la fibre neutre dans les cellules CIGS.

	Mo	CIGS	ZnO	Couche effective
d (μm)	0,55	2,20	0,40	3,15
E (GPa)	289	70	100	112

pour laquelle la fibre neutre est située au milieu. Dans le CIGS, la déformation est maximale au niveau de la limite supérieure de la couche, en $z = 102,75 \mu\text{m}$ (*i.e.* à l'interface CIGS-ZnO). Pour cette valeur de z , la distance par rapport à la fibre neutre vaut $z - z_{fn} = 50,25 \mu\text{m}$. La position z du CIGS étant fixée, la déformation du CIGS sera par la suite notée $\varepsilon_{CIGS}(R)$. La déformation $\varepsilon_{CIGS}(R)$, calculée en appliquant la formule (6.3), est tracée en bleu sur la figure 6.6.

La même démarche peut être appliquée pour déterminer la fonction $\varepsilon_{CIGS}(R)$ pour différents substrats. Nous l'avons par exemple appliquée au cas d'un substrat en polyimide dont les propriétés sont identiques à celles des substrats utilisés par Chirilă *et al.* [122], dont les travaux montrent une dégradation de seulement 4 % du rendement des cellules après 1000 cycles de flexion avec un rayon de courbure de 20 mm. Il s'agit de substrats Kapton UPILEX S de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de module de Young égal à 9,1 GPa d'après le fournisseur [241]. Le coefficient de Poisson n'est pas connu et est donc fixé à 0,3. Afin de mettre en évidence uniquement l'influence des propriétés du substrat, nous choisissons d'appliquer la démarche précédente en reprenant la même couche effective. Pour cette structure, la position de la fibre neutre par rapport à la limite inférieure du substrat est $z_{fn} = 21,06 \mu\text{m}$. Cette position est cette fois différente du milieu de la structure (située en $z = 14,08 \mu\text{m}$) car l'épaisseur de la couche effective n'est plus négligeable par rapport à celle du substrat et son module de Young est bien plus élevé. La limite supérieure du CIGS est située à la position $z = 27,75 \mu\text{m}$. Pour cette valeur de z , on obtient $z - z_{fn} = 6,69 \mu\text{m}$, c'est-à-dire presque huit fois moins que dans le cas du substrat en verre ultra-fin de $100 \mu\text{m}$. La fonction $\varepsilon_{CIGS}(R)$ dans le cas du substrat en polyimide est tracée en bleu sur la figure 6.6.

Pour un rayon R fixé, on constate sur la figure 6.6 que la déformation du CIGS est beaucoup plus importante dans le cas du substrat en verre ultra-fin de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur que dans le cas du substrat en polyimide de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Sur substrat en verre ultra-fin et pour un rayon de 50 mm (*i.e.* proche du rayon atteint lors des tests en flexion dans le chapitre 4) la déformation du CIGS atteint 0,10 %. Avec un substrat en polyimide

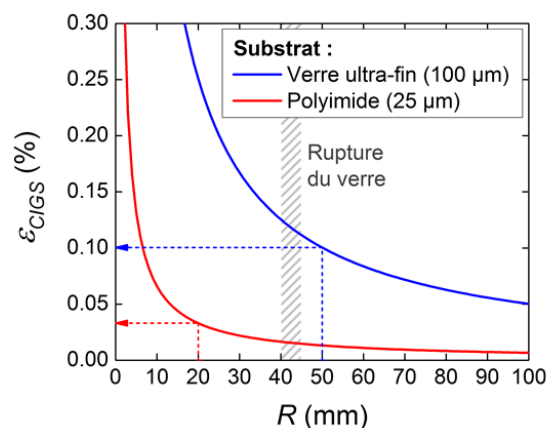


Figure 6.6 – Déformation du CIGS en fonction du rayon de courbure des cellules dans le cas d'un substrat en verre ultra-fin de 100 μm d'épaisseur (ligne bleue) et dans le cas d'un substrat en polyimide de 25 μm d'épaisseur (ligne rouge). Les flèches en pointillé bleu et rouge indiquent respectivement la déformation atteinte lors des tests de flexion effectués dans le chapitre 4 et dans les travaux de Chirilă et al. [122]. Les valeurs de R conduisant à la rupture du verre ultra-fin sont indiquées sur chaque graphique par la zone hachurée.

et un rayon de 20 mm (*i.e.* le rayon atteint lors des tests en flexion effectués par Chirilă et al. [122]), la déformation du CIGS atteint seulement 0,03 %, soit trois fois moins que sur verre ultra-fin et avec un rayon de courbure 2,5 fois plus faible. Cette observation apporte une première explication au fait que les cellules soient plus détériorées dans notre étude que dans les travaux de Chirilă et al. [122].

Détermination des contraintes

Nous cherchons maintenant à déterminer les contraintes internes du CIGS en fonction de R . En supposant que la déformation est purement élastique et comme les contraintes σ_{flex} induites par la flexion sont unidirectionnelles (dans le plan de la couche, dans la direction de la courbure), nous pouvons calculer σ_{flex} en fonction de R en appliquant la loi de Hooke :

$$\sigma_{flex}(R) = E_{CIGS} \cdot \varepsilon_{CIGS}(R) \quad (6.6)$$

La fonction $\sigma_{flex}(R)$ obtenue en prenant $E_{CIGS} = 70$ GPa, comme déterminé par nanoindentation, est tracée en figure 6.7. $\sigma_{flex}(R)$ est la composante des contraintes liée à la flexion de l'échantillon. Pour connaître la valeur des contraintes internes totales $\sigma_{tot}(R)$ du CIGS, les contraintes résiduelles σ_0 (indépendantes de R et estimées à ~ 40 MPa par

nanointentation et par profilométrie) doivent être ajoutées à $\sigma_{flex}(R)$:

$$\sigma_{tot}(R) = \sigma_0 + \sigma_{flex}(R) \quad (6.7)$$

La fonction $\sigma_{tot}(R)$ est tracée sur la figure 6.7. La composante σ_0 étant positive, elle augmente davantage les contraintes en tension générées dans le CIGS par la flexion. Pour $R = 50$ mm, les contraintes internes totales $\sigma_{tot}(R)$ atteignent 110 MPa. Dans le cas d'un substrat en polyimide, on peut s'attendre à ce que les contraintes résiduelles σ_0 soient négatives en raison du CTE élevé du polyimide. Contrairement au cas d'un substrat en verre ultra-fin, σ_0 compense donc partiellement les contraintes générées par la flexion des cellules. Ceci constitue un second élément pour expliquer la dégradation en flexion plus importante des cellules réalisées sur verre ultra-fin.

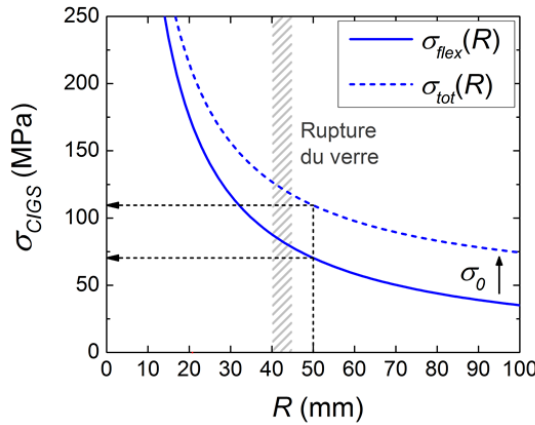


Figure 6.7 – Contraintes induites par la flexion (σ_{flex}) et contraintes internes totales du CIGS (σ_{tot}) en fonction du rayon de courbure des cellules. Les flèches indiquent les valeurs atteintes lors des tests de flexion effectués dans le chapitre 4. Les valeurs de R conduisant à la rupture du verre ultra-fin sont indiquées sur chaque graphique par la zone hachurée.

Expérimentalement, nous avons constaté que la flexion des cellules pouvait conduire à la rupture du verre pour un rayon de courbure critique R_c compris entre 40 et 45 mm. Ces valeurs sont indiquées sur les graphiques des figures 6.6 et 6.7. Pour $R_c = 45$ mm la déformation du verre atteint 0,11 % à sa surface, soit une contrainte à la rupture de 77 MPa, calculée en appliquant la loi de Hooke avec $E_s = 72,9$ GPa. Ce rayon limite de flexion des cellules peut être diminué en utilisant des substrats plus fins. Pour un verre de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, par exemple, nous pouvons calculer que la déformation critique de 0,11 % est atteinte pour un rayon R_c de seulement 23 mm. Ce rayon correspond effectivement au rayon typique à partir duquel on observe expérimentalement la rupture

des verres de $50\ \mu\text{m}$.

Même si des hypothèses simplificatrices ont été faites (propriétés du CIGS indépendantes du substrat, déformation du CIGS purement élastique), cette étude montre l'influence importante qu'a le substrat sur les sollicitations mécaniques du CIGS lors de la flexion des cellules. Cependant, l'encapsulation des cellules n'a pas été prise en compte jusqu'à présent. Or l'ajout de couches à la structure modifie la position de sa fibre neutre, ce qui se traduit par une distribution différente des contraintes dans les couches, comme nous le montrons dans la partie suivante.

6.2.3 Prise en compte de l'encapsulation

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2.4, l'encapsulation des modules flexibles consiste généralement à couvrir les cellules d'un revêtement transparent en alternant des couches en polymère et des barrières inorganiques en SiO_x ou en AlO_x . Dans le cas des substrats en polymère, une protection est également nécessaire en face arrière des cellules. Pour les cellules fabriquées sur verre ultra-fin, nous envisageons ici une solution différente, inspirée de l'encapsulation bi-verre des modules rigides. Elle consiste à laminier un verre ultra-fin en face avant des cellules avec une couche en polymère transparent (par exemple en EVA ou en PVB). De cette façon, les cellules sont protégées efficacement en face arrière par le substrat et en face avant par un deuxième verre ultra-fin. Cette solution pourrait être plus simple à mettre en œuvre et assure une protection efficace des cellules. De plus la structure obtenue est légère et flexible, avec une limite de flexibilité que nous allons discuter dans cette partie.

Le fait d'ajouter une couche de polymère et un verre ultra-fin à la structure étudiée précédemment modifie la position de la fibre neutre et donc la déformation des couches,

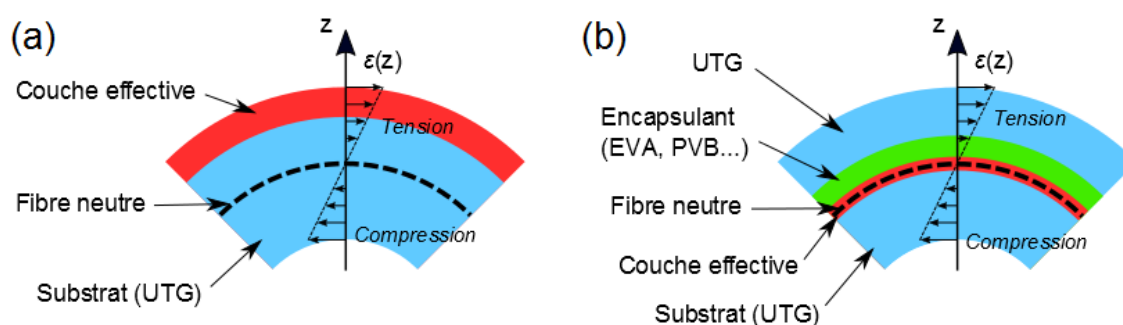


Figure 6.8 – Schéma des cellules sur substrat en verre ultra-fin (a) non encapsulées et (b) encapsulées avec une couche en polymère et un verre ultra-fin. Les couches minces qui composent les cellules sont remplacées par une couche effective.

comme illustré par la figure 6.8. Comme dans la partie 6.2.2, les couches minces sont remplacées par une couche effective. Sans encapsulation, la couche effective est située à la surface de la structure, où la déformation en tension est maximale. En revanche, l'ajout d'une encapsulation rapproche la couche effective du milieu de la structure. En choisissant les épaisseurs du substrat (d_s), de l'encapsulant (d_e) et du verre supérieur (d_t) de manière appropriée, il est même possible de positionner la fibre neutre proche de la couche effective. Dans ce cas les couches minces ne sont presque pas déformées lors des flexions et la flexibilité des cellules est limitée par la déformation (ou la contrainte) à la rupture du verre. Nous cherchons par la suite à déterminer le rayon de courbure critique R_c de la structure bi-verre représentée en figure 6.9 en fonction de l'épaisseur d_e d'encapsulant pour quatre configurations d'épaisseurs du substrat (d_s) et du verre supérieur (d_t) :

1. $d_s = 100 \mu\text{m}$ - $d_t = 100 \mu\text{m}$;
2. $d_s = 100 \mu\text{m}$ - $d_t = 50 \mu\text{m}$;
3. $d_s = 50 \mu\text{m}$ - $d_t = 100 \mu\text{m}$;
4. $d_s = 50 \mu\text{m}$ - $d_t = 50 \mu\text{m}$.

Le rayon critique R_c est fixé comme le rayon pour lequel la déformation maximale atteinte par le verre supérieur vaut 0,11 %. Nous avons vu dans la partie 6.2.2 que cette valeur correspond à la déformation de rupture du verre. Pour chaque configuration, nous

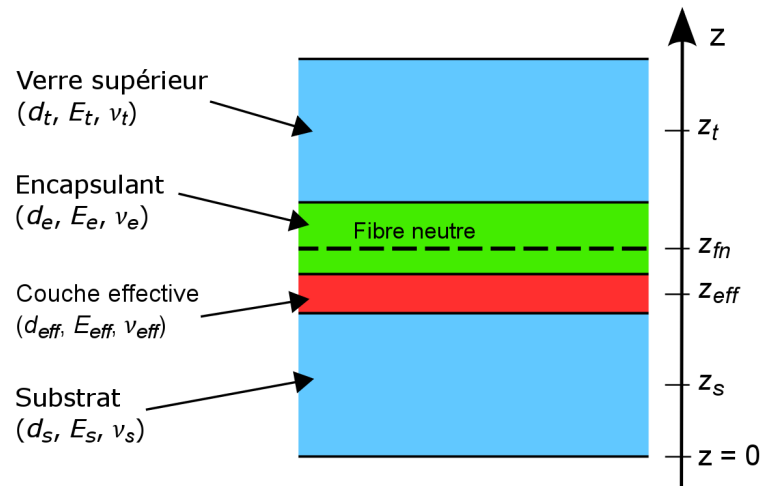


Figure 6.9 – Structure considérée pour estimer les contraintes générées dans le CIGS lors de la flexion de cellules réalisées sur verre ultra-fin et encapsulées avec un polymère et un verre ultra-fin. La couche effective comprend les couches minces de Mo, CIGS et ZnO. Son épaisseur et son module de Young sont donnés dans le tableau 6.2. Nous considérons un coefficient de Poisson $\nu_{eff} = 0,3$.

calculons également la déformation du CIGS en fonction de d_e . Le module de Young et le coefficient de Poisson de l'encapsulant en polymère sont fixés respectivement à $E_e = 0,1$ GPa et $\nu_e = 0,45$, ce qui est proche des propriétés de différents polymères, notamment de l'EVA et du PVB [242].

Nous commençons par calculer la position z_{fn} de la fibre neutre de la structure en fonction de l'épaisseur d_e d'encapsulant en polymère en appliquant la formule (6.4), et ce pour les quatre configurations. Pour déterminer le rayon critique R_c , nous utilisons ensuite la relation (6.3) en fixant la déformation $\varepsilon(z, R)$ à 0,11 % et z à la position du bord supérieur de la structure. Nous pouvons ainsi calculer R_c en fonction de d_e pour les quatre configurations. Les valeurs obtenues sont tracées en figure 6.10(a). Connaissant z_{fn} et R_c en fonction de d_e , nous pouvons utiliser à nouveau la relation (6.3) pour calculer la déformation ε_{CIGS} du CIGS en R_c en fonction de d_e . La fonction $\varepsilon_{CIGS}(R_c)$ obtenue pour chaque configuration est tracée en figure 6.10(b).

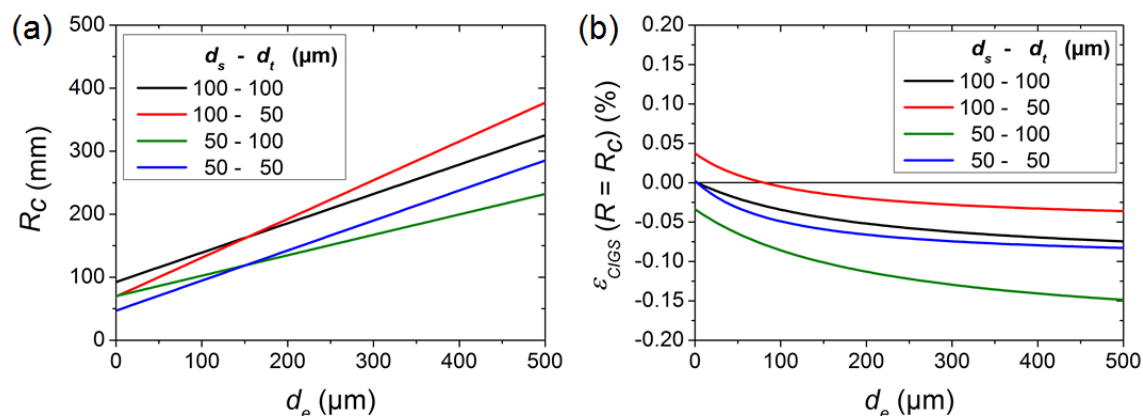


Figure 6.10 – (a) Evolution du rayon critique R_c et (b) évolution de la déformation du CIGS pour $R = R_c$ en fonction de l'épaisseur d_e d'encapsulant en polymère pour les quatre configurations étudiées.

La figure 6.10(a) montre tout d'abord que l'ajout d'une encapsulation augmente significativement le rayon de courbure critique R_c de la structure par rapport aux cellules non encapsulées. Par exemple, lorsque les deux verres font $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur et pour une épaisseur de $300 \mu\text{m}$ de polymère, le rayon critique est supérieur à 200 mm alors qu'il ne valait que 45 mm en l'absence d'encapsulation et pour le même substrat. Cette diminution de flexibilité s'explique principalement par une augmentation de l'épaisseur de la structure, entraînant une augmentation des contraintes en tension à sa surface pour un rayon de courbure donné. L'influence de l'épaisseur de la structure sur sa flexibilité s'observe aussi par l'augmentation de R_c en fonction de d_e dans les quatre configurations. Ce graphique montre qu'il est également possible de modifier R_c en adaptant l'épaisseur

du substrat et du verre supérieur. En effet, pour une épaisseur d_e fixée et supérieure à $150\text{ }\mu\text{m}$, la structure la plus flexible est obtenue avec la configuration $(d_s, d_t) = (50\text{ }\mu\text{m}, 100\text{ }\mu\text{m})$ tandis que la moins flexible est obtenue pour $(d_s, d_t) = (100\text{ }\mu\text{m}, 50\text{ }\mu\text{m})$. Il est intéressant de constater que ces deux structures ont pourtant la même épaisseur et sont plus épaisses que la structure $(d_s, d_t) = (50\text{ }\mu\text{m}, 50\text{ }\mu\text{m})$. L'influence des épaisseurs d_s et d_t sur la flexibilité de la structure est donc principalement liée à la position de la fibre neutre. Elles ont toutefois un effet significatif lié à l'épaisseur, mis en évidence par le fait que la configuration $(50\text{ }\mu\text{m}, 50\text{ }\mu\text{m})$ est plus flexible que la configuration $(100\text{ }\mu\text{m}, 100\text{ }\mu\text{m})$. Pour les valeurs de d_e inférieures à $150\text{ }\mu\text{m}$, la configuration $(50\text{ }\mu\text{m}, 50\text{ }\mu\text{m})$ est la plus flexible.

Le rayon critique R_c permet de quantifier la flexibilité mécanique de la structure à partir de la déformation du verre. Afin d'éviter la dégradation des performances des cellules, il est également important de prendre en compte la déformation du CIGS atteinte pour $R = R_c$. Dans le cas des cellules encapsulées avec une épaisseur de polymère supérieure à $75\text{ }\mu\text{m}$, la figure 6.10(b) montre que le CIGS est comprimé (valeurs de $\varepsilon_{CIGS} < 0$). Ceci est lié au fait que la fibre neutre est dans ce cas située au dessus de la couche de CIGS, contrairement au cas des cellules non encapsulées. Cette information est particulièrement importante car elle montre que l'encapsulation des cellules modifie le mode de sollicitation du CIGS lors des flexions. L'encapsulation peut donc être utilisée pour diminuer les contraintes générées dans le CIGS pour un rayon de courbure donné. En effet, puisque la contrainte σ_{flex} générée par la flexion est cette fois-ci négative, elle s'oppose aux contraintes résiduelles σ_0 (positives) du CIGS déposé sur Mo/UTG. On constate également que les contraintes générées dans le CIGS dépendent de manière importante de la configuration (d_s, d_t) . Le graphique 6.10(b) montre que la déformation du CIGS est plus faible, en valeur absolue, lorsque le substrat est plus épais que le verre supérieur, ce qui s'explique par un rapprochement entre la fibre neutre et le CIGS. Lorsqu'au contraire, le substrat est plus fin que le verre supérieur, la déformation en compression du CIGS est plus importante. Lorsque les deux verres ont la même épaisseur, alors cette épaisseur a peu d'influence sur la déformation du CIGS. Enfin, pour $d_e > 150\text{ }\mu\text{m}$, on constate que $\varepsilon_{CIGS}(R_c)$ varie peu en fonction de d_e . Pour une configuration (d_s, d_t) donnée, l'épaisseur de polymère d_e peut donc être choisie de manière à atteindre la valeur de R_c voulue pour l'application visée, sans impacter significativement la déformation du CIGS.

Comme nous venons de le voir, la flexion des cellules encapsulées peut entraîner une compression du CIGS qui s'oppose aux contraintes résiduelles en tension σ_0 . La configuration la mieux adaptée ne doit donc pas être choisie en minimisant la déformation du CIGS sous l'effet de la flexion seule, mais en minimisant la valeur totale σ_{tot} des

contraintes de la couche, donnée par la relation (6.7). Les contraintes σ_{tot} calculées en R_c pour les quatre configurations en appliquant la loi de Hooke avec $E_{CIGS} = 70$ GPa et en reprenant la valeur de contraintes résiduelles de 40 MPa sont tracées en figure 6.11. On constate que pour la configuration $(d_s, d_t) = (100 \mu\text{m}, 50 \mu\text{m})$, la compression de la couche sous l'effet de la flexion ne compense pas totalement les contraintes résiduelles de la couche. Les contraintes totales sont donc toujours en tension mais n'atteignent jamais la valeur de 110 MPa, calculées dans le cas des cellules non encapsulées pour un rayon de courbure de 50 mm. Dans la configuration $(50 \mu\text{m}, 100 \mu\text{m})$, le CIGS est contraint de manière plus importante en compression. Enfin, lorsque les deux verres ont la même épaisseur, la compression de la couche sous l'effet de la flexion limite les contraintes internes du CIGS à des valeurs inférieures à 40 MPa, et ce quelque soit la valeur de d_e .

En conclusion, la configuration la plus flexible (configuration $(50 \mu\text{m}, 100 \mu\text{m})$ d'après la figure 6.10), est aussi la configuration qui génère le plus de contraintes en compression dans la couche de CIGS. Ces contraintes restent faibles en valeur absolue mais le comportement du CIGS en compression devrait être étudié pour s'assurer qu'elles ne suffisent pas à détériorer les propriétés des cellules. De plus, des difficultés liées à la manipulation de substrats aussi fins que $50 \mu\text{m}$ peuvent s'ajouter lors de la fabrication des cellules. De ce point de vue, la configuration $(100 \mu\text{m}, 100 \mu\text{m})$ semble être un bon compromis. Même si celle-ci est moins flexible que la configuration précédente, elle permet toutefois d'atteindre un rayon critique inférieur à 250 mm pour une épaisseur d'encapsulant inférieure à $300 \mu\text{m}$. De plus, la figure 6.11 montre que les contraintes

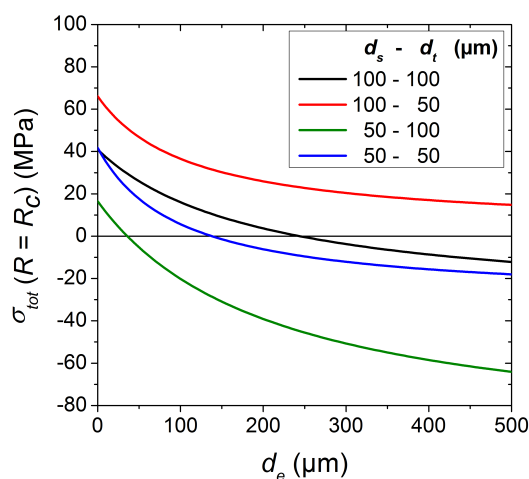


Figure 6.11 – Evolution des contraintes totales du CIGS en $R = R_c$ en fonction de l'épaisseur de polymère encapsulant, pour une valeur de contraintes résiduelles $\sigma_0 = 40$ MPa.

internes du CIGS sont très faibles pour cette configuration.

Suite à cette étude, des essais de laminage de verres ultra-fins avec de l'EVA ont été effectués à l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) afin d'évaluer la faisabilité de la structure proposée. L'EVA est initialement sous forme de feuilles que l'on dispose entre les deux verres avant de laminer la structure dans une presse chauffante. Des exemples de structures bi-verres réalisées avec des verres ultra-fins de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de dimensions $15 \times 15\ \text{cm}^2$ et $5 \times 5\ \text{cm}^2$ sont montrés en figure 6.12. L'adhésif bleu qui encadre les verres sert à retenir l'écoulement d'EVA (liquide lors du laminage). Ces structures sont peu flexibles en raison de l'épaisseur importante d'EVA utilisée (supérieure à $500\ \mu\text{m}$). Cette épaisseur est imposée par l'épaisseur des feuilles d'EVA à disposition, utilisées habituellement pour l'encapsulation de cellules rigides à base de silicium. Ces tests préliminaires ont toutefois montré qu'il est possible de laminer le verre ultra-fin par cette méthode et que, même si elles sont peu flexibles, les structures obtenues sont très fines et légères. Des tests complémentaires avec les épaisseurs optimales sont à envisager.

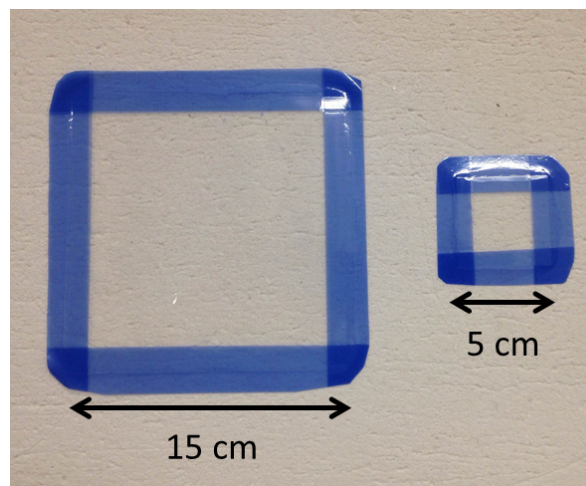


Figure 6.12 – Structures bi-verres de $15 \times 15\ \text{cm}^2$ et $5 \times 5\ \text{cm}^2$ obtenues en laminant des verres ultra-fins de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur avec de l'EVA.

6.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre sont exploitées les mesures de module de Young des couches de Mo et de CIGS (décrites dans le chapitre 5) pour étudier différents aspects des propriétés mécaniques des cellules CIGS fabriquées sur verre ultra-fin. La première partie présente une méthode de détermination des contraintes internes du CIGS à partir du rayon de

courbure adopté par l'échantillon après le dépôt des couches. Cette méthode s'appuie sur la formule de Stoney, classiquement utilisée pour déterminer les contraintes résiduelles d'une couche mince unique sur un substrat circulaire. Elle est ici adaptée pour déterminer les contraintes résiduelles de deux couches superposées sur un substrat rectangulaire. Les contraintes résiduelles du CIGS sont estimées à $40,6 \pm 2,2$ MPa, ce qui est très proche de la valeur de contraintes obtenue par nanoindentation dans la partie 5.2 ($39,2 \pm 6,4$ MPa). Ce résultat confirme que le CIGS est contraint en tension, facilitant ainsi la formation de fissures lors de la flexion convexe des cellules, comme lors des tests de flexion décrits dans le chapitre 4.

Dans une deuxième partie, les propriétés mécaniques des couches minces et du verre ultra-fin sont utilisées pour évaluer la flexibilité mécanique des cellules par le calcul. La démarche consiste à quantifier les contraintes induites dans la structure lors de sa flexion en calculant dans un premier temps la déformation de la structure, puis en appliquant la loi de Hooke pour déterminer les contraintes à partir de cette déformation. Dans ce modèle, la déformation de la structure est supposée linéaire élastique. La méthode est appliquée d'abord au cas des cellules non encapsulées fabriquées sur un substrat de $100\text{ }\mu\text{m}$. Nous avons ainsi évalué à 110 MPa les contraintes internes totales du CIGS lors de flexions effectuées avec un rayon de courbure de 50 mm. D'après cette étude et au vu des tests de flexion décrits en partie 4.3.1, nous pouvons conclure que des contraintes internes de 110 MPa peuvent conduire à la fissuration des couches de CIGS les plus fragiles. Nous montrons également dans cette partie que les contraintes générées dans le CIGS lors de la flexion des cellules peuvent être diminuées en utilisant un substrat plus fin et de faible module de Young, comme le polyimide. Enfin, la flexibilité des cellules fabriquées sur verre ultra-fin et encapsulées avec un verre ultra-fin laminé en face avant des cellules avec un polymère est étudiée en appliquant la même démarche. On montre ainsi que l'encapsulation joue un rôle important sur la distribution des contraintes dans la structure et que les cellules encapsulées sont moins flexibles que les cellules non encapsulées. Il est cependant possible d'optimiser la structure afin de gagner en flexibilité tout en diminuant les contraintes du CIGS, en adaptant les épaisseurs du substrat, du polymère et du verre encapsulant. D'après cette étude, des cellules fabriquées sur verre ultra-fin de $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et encapsulées avec $300\text{ }\mu\text{m}$ de polymère (comme de l'EVA) et un verre supérieur de $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur peuvent atteindre un rayon de courbure inférieur à 250 mm sans se rompre. De plus les contraintes internes du CIGS calculées pour ce rayon de courbure en prenant en compte les contraintes résiduelles de la couche sont estimées à moins de 10 MPa, ce qui laisse supposer que les propriétés des cellules ne seraient pas affectées par la flexion.

Chapitre 7

Conclusion générale et perspectives

7.1 Travaux effectués

L'objectif général de ces travaux est d'étudier et de développer des cellules solaires à base de couches minces de CIGS élaborées sur un substrat innovant : le verre ultra-fin. Le verre ultra-fin est un substrat développé récemment par les verriers industriels et qui trouve de nombreuses applications dans les domaines des écrans et de l'électronique flexible. Ses avantages sont liés notamment à sa bonne tenue en température, à sa légèreté, à son aptitude à bloquer l'humidité, à sa transparence et à une certaine flexibilité mécanique. Nous cherchons ici à exploiter cette combinaison de propriétés pour la fabrication de cellules CIGS légères et conformables en utilisant des substrats de $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Dans ce domaine, le verre ultra-fin offre de nouvelles possibilités par rapport aux substrats habituels rigides (en verre) ou flexibles (en polyimide, en métal ou en céramique), comme la fabrication de cellules bifaciales ou semi-transparentes conformables.

Dans un premier temps (chapitre 4) sont comparées les propriétés des cellules CIGS fabriquées sur verre ultra-fin avec celles des cellules fabriquées avec les mêmes procédés sur verre sodocalcique rigide. Cette partie montre la faisabilité de cellules CIGS sur verre ultra-fin avec un procédé classique de dépôt par coévaporation à haute température ($560\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cependant, le rendement des cellules fabriquées sur verre ultra-fin est limité en raison d'une diffusion insuffisante de Na depuis le verre dans l'absorbeur pendant sa croissance. Il est donc ensuite envisagé d'utiliser une couche barrière en SiN_x associée à une électrode arrière en bicouche Mo-t/Mo:Na afin de contrôler l'apport de sodium dans l'absorbeur à partir des conditions de dépôt de l'électrode en bicouche. Grâce à

cette technique, un rendement de 12,1 % est obtenu sur verre ultra-fin (contre 11,2 % avec l'électrode en Mo standard) et nous montrons que les propriétés des cellules sont identiques sur verre sodocalcique et sur verre ultra-fin. Cependant, les analyses de composition chimique indiquent que le Na n'est pas encore apporté en quantité suffisante dans le CIGS avec les conditions de dépôt des couches Mo-t/Mo:Na appliquées.

Toujours dans le chapitre 4, le comportement en flexion des cellules sur verre ultra-fin est étudié à partir de tests consistant à courber les cellules de façon répétée. Cet aspect des cellules CIGS n'a, à notre connaissance, été étudié qu'à une seule reprise, à l'EMPA, sur des cellules fabriquées sur polyimide. Les tests effectués montrent que le verre ultra-fin de 100 μm est suffisamment flexible pour courber les cellules avec un rayon de l'ordre de 50 mm. Pour certains échantillons, ce rayon de courbure entraîne cependant une dégradation relative de près de 15 % du rendement des cellules. Malgré des difficultés d'interprétation liées au changement de bâti de dépôt du Mo au cours des travaux et en dépit du nombre restreint d'échantillons testés, nous observons, lorsque les cellules sont détériorées par les cycles de flexion, que :

- la dégradation est toujours plus prononcée dans la zone la plus courbée de l'échantillon ;
- cette dégradation persiste après retour de l'échantillon à plat, elle est donc irréversible ;
- les paramètres affectés par les flexions sont principalement le FF et le V_{OC} des cellules.

De plus, la dégradation des cellules se stabilise après plusieurs cycles de flexion réalisés avec le même rayon de courbure. Cette dégradation est partiellement expliquée par la formation de fissures dans les cellules, parfois accompagnées de délamination à l'interface CIGS/Mo. Ces fissures sont visibles au MEB en observant l'échantillon en position courbée. Elles n'ont été observées que sur les cellules dont les performances étaient détériorées suite aux cycles de flexion, ce qui conforte l'idée que la dégradation est liée à la formation de ces fissures. Une dégradation aussi prononcée des cellules CIGS sous l'effet de flexions et l'observation de fissures dans les cellules sont ici reportées pour la première fois. Par comparaison avec les travaux de l'EMPA, ces résultats semblent indiquer que les cellules CIGS fabriquées sur verre ultra-fin sont plus sensibles aux flexions que les cellules fabriquées sur polyimide. Nous cherchons donc ensuite à établir un lien entre la dégradation des cellules lors des flexions et les propriétés du substrat.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude des propriétés mécaniques du Mo et du CIGS par nanoindentation. Le module de Young et la dureté des deux couches sont estimés à partir de mesures répétées de courbes de charge-décharge. Dans le cas du Mo (déposé sur

verre sodocalcique), les mesures sont interprétées avec le modèle de Loubet en prenant en compte l'influence du substrat sur les mesures. Nous obtenons un module de Young E_{Mo} de 289 ± 9 GPa et une dureté H_{Mo} supérieure ou égale à $13,1 \pm 0,4$ GPa. Dans le cas du CIGS, le modèle de Loubet classique conduit à des résultats dispersés en raison de la rugosité élevée de la couche. Une adaptation du modèle a donc été utilisée de manière à s'affranchir des effets de la rugosité. Le module de Young et la dureté du CIGS valent respectivement $E_{CIGS} = 68 \pm 2$ GPa et $H_{CIGS} = 3,0 \pm 0,1$ GPa pour le CIGS déposé sur Mo/SLG et $E_{CIGS} = 70 \pm 2$ GPa et $H_{CIGS} = 3,4 \pm 0,1$ GPa pour le CIGS déposé sur Mo/UTG. Ces valeurs indiquent que les propriétés élastoplastiques du CIGS sont peu influencées par la nature de substrat. En deuxième partie de ce chapitre, nous avons évalué la ténacité et les contraintes résiduelles des couches de CIGS déposées sur Mo/SLG et sur Mo/UTG. Pour ce faire, des essais d'indentation sont effectués à différentes profondeurs maximales, conduisant pour les essais les plus profonds à la formation de fissures radiales autour de l'empreinte laissée par la pointe. La ténacité et les contraintes résiduelles sont déterminées à partir de la longueur des fissures et de la force appliquée par l'indenteur pour atteindre la profondeur de consigne. Dans le cas du CIGS déposé sur Mo/SLG, nous obtenons une ténacité K_c de $0,23 \pm 0,02$ MPa.m^{0,5} et des contraintes résiduelles σ_0 de $25,7 \pm 3,9$ MPa. Sur Mo/UTG, la ténacité du CIGS est relativement proche ($K_c = 0,28 \pm 0,03$ MPa.m^{0,5}), en revanche les contraintes sont plus élevées ($\sigma_0 = 39,2 \pm 6,4$ MPa). Ces faibles valeurs de ténacité indiquent que le CIGS est un matériau fragile, indépendamment du substrat utilisé. Les contraintes résiduelles sont positives dans les deux cas, ce qui correspond à des contraintes en tension. Elles sont supérieures dans le cas du substrat en verre ultra-fin, ce qui est cohérent avec le fait que le CTE du verre ultra-fin est plus faible que celui du verre sodocalcique, et contribue à la formation de fissures dans la couche lors de flexion convexes.

Enfin, dans le chapitre 6, les valeurs de module de Young déterminées par nanoindentation sont exploitées pour étudier différents aspects des propriétés mécaniques des cellules CIGS sur verre ultra-fin. Dans une première partie sont évaluées les contraintes résiduelles du CIGS par la méthode du rayon de courbure. La méthode basée sur la formule de Stoney, utilisée classiquement pour déterminer les contraintes résiduelles d'une couche unique déposée sur un substrat circulaire, est ici adaptée au cas où deux couches sont déposées sur un substrat rectangulaire. Par cette technique, nous mesurons des contraintes résiduelles σ_0 de $40,6 \pm 2,2$ MPa dans le CIGS, confirmant ainsi la valeur obtenue par nanoindentation. Nous nous intéressons ensuite à la flexibilité mécanique des cellules et aux contraintes internes générées dans le CIGS lors des flexions. Nous distinguons le cas des cellules non encapsulées du cas des cellules encapsulées et montrons par le calcul que le substrat a une influence importante sur les contraintes générées dans la couche. Pour des cellules non encapsulées, les contraintes générées dans

le CIGS sont plus faibles si le substrat est fin et de faible module de Young, comme du polyimide, car cela permet de rapprocher le CIGS de la fibre neutre de la structure. Pour des cellules encapsulées avec un verre ultra-fin laminé en face avant avec un polymère transparent, nous montrons que la flexibilité de la structure diminue de manière importante. Il est toutefois possible d'optimiser la structure de façon à gagner en flexibilité tout en minimisant les contraintes générées dans le CIGS en adaptant l'épaisseur du substrat, du polymère et du verre laminé en face avant. D'après notre étude, il est par exemple estimé qu'avec des cellules fabriquées sur un substrat en verre ultra-fin de $100\text{ }\mu\text{m}$, avec $300\text{ }\mu\text{m}$ d'encapsulant et un verre de $100\text{ }\mu\text{m}$ laminé en face avant, un rayon de courbure critique de 250 mm peut être atteint associé à des contraintes internes très faibles dans le CIGS, de l'ordre de 10 MPa .

7.2 Perspectives

Nous avons montré que les performances des cellules fabriquées sur verre ultra-fin sont limitées notamment en raison d'un apport insuffisant de Na depuis le substrat. L'apport de Na depuis le contact arrière en bicouche Mo-t/Mo:Na étant encore insuffisant dans notre étude, les conditions de dépôt des deux couches constituant le contact arrière doivent être optimisées de manière à favoriser la diffusion du Na. L'utilisation d'une cible de dépôt de Mo:Na avec une plus grande concentration en Na_2MoO_4 peut également être envisagée.

L'étude concernant la détérioration des cellules CIGS en flexion pourrait également être poursuivie. Il serait par exemple intéressant de mettre en évidence la formation de fissures par d'autres techniques de caractérisation, comme l'électroluminescence ou la thermographie. Cela permettrait d'observer les fissures sur une plus grande région des cellules et pourrait permettre d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dégradation des cellules sous l'effet des contraintes mécaniques. La répétition des tests de flexion sur un nombre plus important d'échantillons est également souhaitable afin d'obtenir des données statistiques sur le comportement des cellules.

Toujours dans le cadre de l'étude sur le comportement des cellules en flexion, il serait intéressant d'effectuer des tests en appliquant des flexion concaves, de manière à contraindre le CIGS en compression. Les sollicitations en compression peuvent en particulier entraîner la délamination des couches et ainsi provoquer une dégradation importante des performances des cellules. Cette étude pourrait servir à l'analyse du comportement en flexion des cellules encapsulées, pour lesquelles on a montré que le CIGS était contraint en compression.

Le chapitre 5 présente une étude complète sur l'étude des propriétés mécaniques des couches minces de CIGS par nanoindentation. Cette méthode pourrait être appliquée pour comparer les propriétés de couches de CIGS déposées sur différents substrats ou avec différents paramètres de dépôt. Il pourrait par exemple être intéressant de comparer des couches déposées par coévaporation et par voie séquentielle, deux méthodes de dépôt utilisées au niveau industriel et résultant en des couches de morphologies différentes.

Ces travaux montrent que l'adhésion du CIGS sur le Mo est un paramètre important, qui doit être pris en compte pour le développement des cellules et pour l'étude de la dégradation des cellules en flexion. L'adhésion du CIGS sur le Mo pourrait être caractérisée par des essais de rayage. Cette technique est une variante de l'essai de nanoindentation qui consiste à déplacer latéralement l'échantillon pendant que la pointe pénètre dans la couche [243, 244].

Enfin, les conclusions de l'étude théorique décrite dans le chapitre 6 devraient être vérifiées expérimentalement en effectuant des tests de flexion sur des cellules encapsulées. En pratique, cependant, la réalisation de mesures électriques sur des cellules encapsulées peut nécessiter de connecter plusieurs cellules par interconnexion monolithique afin de déporter la prise de contact électrique à l'extérieur de la structure. Une telle étude soulèverait donc plusieurs difficultés techniques liées à l'interconnexion monolithique sur verre ultra-fin, à la prise de contact et à l'encapsulation. Elle permettrait toutefois une avancée importante dans le développement de la technologie CIGS sur verre ultra-fin.

Bibliographie

- [1] « Key world energy statistics », *IEA report*, 2014.
- [2] « Trends 2014 in photovoltaic applications », *IEA-PVPS report*, 2014.
- [3] « Technology roadmap, solar photovoltaic energy », *IEA*, 2014.
- [4] P. JACKSON, R. WUERZ, D. HARISKOS, E. LOTTER, W. WITTE et M. POWALLA, « Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6% », *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2016.
- [5] T. MATSUI, H. SAI, T. SUEZAKI, M. MATSUMOTO, K. SAITO, I. YOSHIDA et K. M., « Development of highly stable and efficient amorphous silicon based solar cells », in *Proceedings of the 28th EU-PVSEC, Villepinte*, p. 2213–2217, 2013.
- [6] I. FRAUNHOFER, « Photovoltaics report », 2016, [En ligne], page consultée le 13 juin 2016. <https://www.ise.fraunhofer.de/en/downloads-englisch/pdf-files-englisch/photovoltaics-report-slides.pdf>.
- [7] S. GARNER, S. GLAESEMANN et X. LI, « Ultra-slim flexible glass for roll-to-roll electronic device fabrication », *Applied Physics A*, vol. 116, no. 2, p. 403–407, 2014.
- [8] J. SHAY, S. WAGNER et H. KASPER, « Efficient CuInSe₂/CdS solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 27, no. 2, p. 89–90, 1975.
- [9] R. SCHEER et H.-W. SCHOCK, *Chalcogenide Photovoltaics : Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. John Wiley & Sons, 2011.
- [10] A. LUQUE et S. HEGEDUS, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [11] U. RAU, D. ABOU-RAS et T. KIRCHARTZ, *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] T. M. FRIEDLMEIER, P. JACKSON, A. BAUER, D. HARISKOS, O. KIOWSKI, R. WUERZ et M. POWALLA, « Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells : From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free », *Photovoltaics, IEEE Journal of*, vol. 5, no. 5, p. 1487–1491, 2015.
- [13] I. REPINS, M. A. CONTRERAS, B. EGAAS, C. DEHART, J. SCHARF, C. L. PERKINS, B. TO et R. NOUFI, « 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor », *Progress in Photovoltaics : Research and applications*, vol. 16, no. 3, p. 235–239, 2008.
- [14] C. FRISK, C. PLATZER-BJÖRKMAN, J. OLSSON, P. SZANIAWSKI, J. WÄTJEN, V. FJÄLLSTRÖM, P. SALOMÉ et M. EDOFF, « Optimizing Ga-profiles for highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells in simple and complex defect models », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 47, no. 48, p. 485104, 2014.

- [15] A. HULTQVIST, P. M. SALOMÉ, V. FJÄLLSTRÖM, M. EDOFF, B. AITKEN, K. ZHANG, Y. SHI, K. FULLER et C. K. WILLIAMS, « Performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells using nominally alkali free glass substrates with varying coefficient of thermal expansion », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 9, p. 094501, 2013.
- [16] P. REINHARD, A. CHIRILA, P. BLOSCHE, F. PIANEZZI, S. NISHIWAKI, S. BUECHELERS et A. N. TIWARI, « Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules », *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, p. 572–580, 2013.
- [17] F. KESSLER et D. RUDMANN, « Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules », *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, p. 685–695, 2004.
- [18] D. RUDMANN, A. DA CUNHA, M. KÄELIN, F. KURDESAU, H. ZOGG, A. TIWARI et G. BILGER, « Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells due to post-deposition Na incorporation », *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 7, p. 1129–1131, 2004.
- [19] F.-J. HAUG, D. RUDMANN, H. ZOGG et A. TIWARI, « Light soaking effects in Cu(In,Ga)Se₂ superstrate solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 431, p. 431–435, 2003.
- [20] M. D. HEINEMANN, V. EFIMOVA, R. KLENK, B. HOEPFNER, M. WOLLGARTEN, T. UNOLD, H.-W. SCHOCK et C. A. KAUFMANN, « Cu(In,Ga)Se₂ superstrate solar cells : prospects and limitations », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 10, p. 1228–1237, 2015.
- [21] M. HEINEMANN, F. RUSKE, D. GREINER, A. JEONG, M. RUSU, B. RECH, R. SCHLATMANN et C. KAUFMANN, « Advantageous light management in Cu(In,Ga)Se₂ superstrate solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 150, p. 76–81, 2016.
- [22] T. NAKADA, Y. HIRABAYASHI, T. TOKADO, D. OHMORI et T. MISE, « Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts », *Solar energy*, vol. 77, no. 6, p. 739–747, 2004.
- [23] N. KARST, P. FAUCHERAND, S. PERRAUD, F. ROUX et P. THOULON, « Semitransparent photovoltaic module and corresponding manufacturing process », *Brevet WO/2015/033291*, 2015.
- [24] B. VAN CHU, S. J. PARK, G. S. PARK, H. S. JEON, Y. J. HWANG et B. K. MIN, « Semi-transparent thin film solar cells by a solution process », *Korean Journal of Chemical Engineering*, p. 1–5.
- [25] P. JACKSON, D. HARISKOS, R. WUERZ, W. WISCHMANN et M. POWALLA, « Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8% », *physica status solidi RRL*, vol. 8, no. 3, p. 219–222, 2014.
- [26] K. ORGASSA, H. W. SCHOCK et J. WERNER, « Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 431, p. 387–391, 2003.
- [27] T. WADA, N. KOHARA, S. NISHIWAKI et T. NEGAMI, « Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1, p. 118–122, 2001.

-
- [28] J.-H. YOON, J.-H. KIM, W. M. KIM, J.-K. PARK, Y.-J. BAIK, T.-Y. SEONG et J.-h. JEONG, « Electrical properties of CIGS/Mo junctions as a function of MoSe₂ orientation and Na doping », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, no. 1, p. 90–96, 2014.
- [29] J. MALMSTRÖM, S. SCHLEUSSNER et L. STOLT, « Enhanced back reflectance and quantum efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with a ZrN back reflector », *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 13, p. 2634–2636, 2004.
- [30] S. YANG, J. ZHU, X. ZHANG, X. MA, H. LUO, L. YIN et X. XIAO, « Bandgap optimization of submicron-thick Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 9, p. 1157–1163, 2015.
- [31] O. LUNDBERG, M. BODEGÅRD, J. MALMSTRÖM et L. STOLT, « Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 11, no. 2, p. 77–88, 2003.
- [32] P. BOMMERSBACH, L. ARZEL, M. TOMASSINI, E. GAUTRON, C. LEYDER, M. URIEN, D. DUPUY et N. BARREAU, « Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin film properties and related solar cell », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, no. 3, p. 332–343, 2013.
- [33] J.-H. YOON, T.-Y. SEONG et J.-h. JEONG, « Effect of a Mo back contact on Na diffusion in CIGS thin film solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, no. 1, p. 58–63, 2013.
- [34] C. ROGER, S. NOËL, O. SICARDY, P. FAUCHERAND, L. GRENET, N. KARST, H. FOURNIER, F. ROUX, F. DUCROQUET, A. BRIOUDE *et al.*, « Characteristics of molybdenum bilayer back contacts for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on Ti foils », *Thin Solid Films*, vol. 548, p. 608–616, 2013.
- [35] C. ROGER, G. ALTAMURA, F. EMIEUX, O. SICARDY, F. ROUX, R. FILLON, P. FAUCHERAND, N. KARST, H. FOURNIER, L. GRENET *et al.*, « Sodium-doped Mo back contacts for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on Ti foils : Growth, morphology, and sodium diffusion », *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 6, no. 1, p. 011405, 2014.
- [36] P. BLÖSCH, S. NISHIWAKI, L. KRANZ, C. FELLA, F. PIANEZZI, T. JÄGER, C. ADELHELM, E. FRANZKE, S. BUECHELER et A. TIWARI, « Sodium-doped molybdenum back contact designs for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 124, p. 10–16, 2014.
- [37] W. WITTE, D. ABOU-RAS, K. ALBE, G. H. BAUER, F. BERTRAM, C. BOIT, R. BRÜGGEMANN, J. CHRISTEN, J. DIETRICH, A. EICKE *et al.*, « Gallium gradients in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 6, p. 717–733, 2015.
- [38] J. TUTTLE, D. ALBIN, J. GORAL, C. KENNEDY et R. NOUFI, « Effects of composition and substrate temperature on the electro-optical properties of thin-film CuInSe₂ and CuGaSe₂ », *Solar Cells*, vol. 24, no. 1, p. 67–79, 1988.
- [39] S.-H. HAN, A. M. HERMANN, F. HASOON, H. AL-THANI et D. LEVI, « Effect of Cu deficiency on the optical properties and electronic structure of CuInSe₂ and CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se₂ determined by spectroscopic ellipsometry », *Applied physics letters*, vol. 85, p. 576, 2004.
-

- [40] T. NAKADA, D. IGA, H. OHBO et A. KUNIOKA, « Effects of sodium on CuInSe₂-based thin films and solar cells », *Japanese journal of applied physics*, vol. 36, no. 2R, p. 732, 1997.
- [41] P. SZANIAWSKI, P. SALOME, V. FJALLSTROM, T. TORNDAHL, U. ZIMMERMANN et M. EDOFF, « Influence of varying Cu content on growth and performance of Ga-Graded Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Photovoltaics, IEEE Journal of*, vol. 5, no. 6, p. 1775–1782, 2015.
- [42] A. URBANIAK, M. IGALSON, F. PIANEZZI, S. BÜCHELER, A. CHIRILĂ, P. REINHARD et A. TIWARI, « Effects of Na incorporation on electrical properties of Cu(InGa)Se₂-based photovoltaic devices on polyimide substrates », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 128, p. 52–56, 2014.
- [43] S. S. HEGEDUS et W. N. SHAFARMAN, « Thin-film solar cells : device measurements and analysis », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 12, no. 2-3, p. 155–176, 2004.
- [44] O. LUNDBERG, M. EDOFF et L. STOLT, « The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 480, p. 520–525, 2005.
- [45] G. BROWN, V. FAIFER, A. PUDOV, S. ANIKEEV, E. BYKOV, M. CONTRERAS et J. WU, « Determination of the minority carrier diffusion length in compositionally graded CuInSe₂ solar cells using electron beam induced current », *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 2, p. 022104, 2010.
- [46] J. CHANTANA, M. MURATA, T. HIGUCHI, T. WATANABE, S. TERAJI, K. KAWAMURA et T. MINEMOTO, « Determination of open-circuit voltage in CuInSe₂ solar cell by averaged Ga/(In+Ga) near its absorber surface », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 8, p. 084501, 2013.
- [47] B. VERMANG, J. T. WÄTJEN, V. FJÄLLSTRÖM, F. ROSTVALL, M. EDOFF, R. GUNNARSSON, I. PILCH, U. HELMERSSON, R. KOTIPALLI, F. HENRY *et al.*, « Highly reflective rear surface passivation design for ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 582, p. 300–303, 2015.
- [48] M. A. CONTRERAS, J. TUTTLE, A. GABOR, A. TENNANT, K. RAMANATHAN, S. ASHER, A. FRANZ, J. KEANE, L. WANG, J. SCOFIELD *et al.*, « High efficiency Cu(InGa)Se₂-based solar cells : processing of novel absorber structures », in *Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1994 IEEE First World Conference on*, vol. 1, p. 68–75, IEEE, 1994.
- [49] P. M. SALOMÉ, V. FJÄLLSTRÖM, P. SZANIAWSKI, J. P. LEITÃO, A. HULTQVIST, P. A. FERNANDES, J. P. TEIXEIRA, B. P. FALCÃO, U. ZIMMERMANN, A. F. CUNHA *et al.*, « A comparison between thin film solar cells made from co-evaporated CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ using a one-stage process versus a three-stage process », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 4, p. 470–478, 2015.
- [50] R. CABALLERO, C. GUILLÉN, M. GUTIÉRREZ et C. KAUFMANN, « CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based thin-film solar cells by the selenization of sequentially evaporated metallic layers », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 14, no. 2, p. 145–153, 2006.

-
- [51] M. NAKAMURA, Y. KOUJI, R. CHIBA, H. HAKUMA, T. KOBAYASHI et T. NAKADA, « Achievement of 19.7% efficiency with a small-sized Cu(InGa)(SeS)₂ solar cells prepared by sulfurization after selenizaion process with Zn-based buffer », in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th*, p. 0849–0852, IEEE, 2013.
- [52] U. RAU et H.-W. SCHOCK, « Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges », *Applied Physics A*, vol. 69, no. 2, p. 131–147, 1999.
- [53] U. RAU et M. SCHMIDT, « Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells—aspects of heterojunction formation », *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1, p. 141–146, 2001.
- [54] N. NAGHAVI, D. ABOU-RAS, N. ALLSOP, N. BARREAU, S. BÜCHELER, A. ENNAOUI, C.-H. FISCHER, C. GUILLEN, D. HARISKOS, J. HERRERO *et al.*, « Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu (In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics : present status and current developments », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 18, no. 6, p. 411–433, 2010.
- [55] D. SCHMID, M. RUCKH et H. W. SCHOCK, « A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, no. 41-42, p. 281–294, 1996.
- [56] G. TURNER, R. SCHWARTZ et J. GRAY, « Band discontinuity and bulk vs. interface recombination in CdS/CuInSe₂ solar cells », in *20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, vol. 1, p. 1457–1460, 1988.
- [57] D. HARISKOS, S. SPIERING et M. POWALLA, « Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules », *Thin Solid Films*, vol. 480, p. 99–109, 2005.
- [58] K. KUSHIYA, « Current status and future prospects of solar frontier KK », in *Int. Workshop CIGS Sol. Cell Technol., Berlin, Germany*, 2014.
- [59] U. RAU, P. GRABITZ et J. WERNER, « Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 24, p. 6010–6012, 2004.
- [60] R. SCHEER, L. MESSMANN-VERA, R. KLENK et H.-W. SCHOCK, « On the role of non-doped ZnO in CIGSe solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 20, no. 6, p. 619–624, 2012.
- [61] D. S. HECHT, L. HU et G. IRVIN, « Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures », *Advanced Materials*, vol. 23, no. 13, p. 1482–1513, 2011.
- [62] L. YIN, K. ZHANG, H. LUO, G. CHENG, X. MA, Z. XIONG et X. XIAO, « Highly efficient graphene-based Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with large active area », *Nanoscale*, vol. 6, no. 18, p. 10879–10886, 2014.
- [63] D. L. MEIER et D. K. SCHRODER, « Contact resistance : its measurement and relative importance to power loss in a solar cell », *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 31, no. 5, p. 647–653, 1984.
-

- [64] P. JACKSON, R. WÜRZ, U. RAU, J. MATTHEIS, M. KURTH, T. SCHLÖTZER, G. BILGER et J. H. WERNER, « High quality baseline for high efficiency, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 15, no. 6, p. 507–519, 2007.
- [65] P. JACKSON, D. HARISKOS, R. WUERZ, O. KIOWSKI, A. BAUER, T. M. FRIEDLMEIER et M. POWALLA, « Properties of $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ solar cells with new record efficiencies up to 21.7% », *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, vol. 9, no. 1, p. 28–31, 2015.
- [66] P. JACKSON, D. HARISKOS, E. LOTTER, S. PAETEL, R. WUERZ, R. MENNER, W. WISCHMANN et M. POWALLA, « New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20% », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 19, no. 7, p. 894–897, 2011.
- [67] W. SHOCKLEY et H. J. QUEISSER, « Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells », *Journal of applied physics*, vol. 32, no. 3, p. 510–519, 1961.
- [68] B. L. WILLIAMS, S. SMIT, B. J. KNIKNIE, K. J. BAKKER, W. KEUNING, W. KESSELS, R. E. SCHROPP et M. CREATORE, « Identifying parasitic current pathways in CIGS solar cells by modelling dark J–V response », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 11, p. 1516–1525, 2015.
- [69] U. MALM et M. EDOFF, « Simulating material inhomogeneities and defects in CIGS thin-film solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 17, no. 5, p. 306–314, 2009.
- [70] S. MERDES, B. JOHNSON, R. SÁEZ-ARAOZ, A. ENNAOUI, J. KLAER, I. LAUERMANN, R. MAINZ, A. MEEDER et R. KLENK, « Current transport in $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ based solar cells with high open circuit voltage-bulk vs. interface », in *MRS Proceedings*, vol. 1165, p. 1165–M05, Cambridge Univ Press, 2009.
- [71] W. N. SHAFARMAN, R. KLENK et B. E. MCCANDLESS, « Device and material characterization of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with increasing band gap », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 9, p. 7324–7328, 1996.
- [72] K. MITCHELL et H. LIU, « Device analysis of CuInSe_2 solar cells », in *Photovoltaic Specialists Conference, 1988., Conference Record of the Twentieth IEEE*, p. 1461–1468, IEEE, 1988.
- [73] M. ROY, S. DAMASKINOS et J. PHILLIPS, « The diode current mechanism in $\text{CuInSe}_2/(\text{CdZn})\text{S}$ heterojunctions », in *Photovoltaic Specialists Conference, 1988., Conference Record of the Twentieth IEEE*, p. 1618–1623, IEEE, 1988.
- [74] U. RAU, M. SCHMIDT, A. JASENEK, G. HANNA et H. SCHOCK, « Electrical characterization of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells and the role of defects for the device performance », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1, p. 137–143, 2001.
- [75] M. D. ARCHER et M. A. GREEN, *Clean electricity from photovoltaics*, vol. 4. World Scientific, 2014.
- [76] H. NEUMANN et R. TOMLINSON, « Relation between electrical properties and composition in CuInSe_2 single crystals », *Solar Cells*, vol. 28, no. 4, p. 301–313, 1990.

-
- [77] M. POWALLA, P. JACKSON, W. WITTE, D. HARISKOS, S. PAETEL, C. TSCHAMBER et W. WISCHMANN, « High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 119, p. 51–58, 2013.
- [78] J. CHANTANA, T. WATANABE, S. TERAJI, K. KAWAMURA et T. MINEMOTO, « Multi layer precursor method for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells fabricated on flexible substrates », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 5S1, p. 05FW03, 2014.
- [79] S. ZHANG, S.-H. WEI et A. ZUNGER, « Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs », *Physical review letters*, vol. 78, no. 21, p. 4059, 1997.
- [80] S. ZHANG, S.-H. WEI, A. ZUNGER et H. KATAYAMA-YOSHIDA, « Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor », *Physical Review B*, vol. 57, no. 16, p. 9642, 1998.
- [81] D. SCHMID, M. RUCKH, F. GRUNWALD et H.-W. SCHOCK, « Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂ », *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 6, p. 2902–2909, 1993.
- [82] T. DULLWEBER, U. RAU, H. SCHOCK *et al.*, « A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1, p. 145–150, 2001.
- [83] S.-H. WEI et A. ZUNGER, « Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys », *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 6, p. 3846–3856, 1995.
- [84] S.-H. WEI, S. ZHANG et A. ZUNGER, « Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties », *Applied physics letters*, vol. 72, no. 24, p. 3199–3201, 1998.
- [85] M. A. CONTRERAS, M. J. ROMERO et R. NOUFI, « Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ materials used in record performance solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 511, p. 51–54, 2006.
- [86] T. DULLWEBER, O. LUNDBERG, J. MALMSTRÖM, M. BODEGÅRD, L. STOLT, U. RAU, H.-W. SCHOCK et J. H. WERNER, « Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1, p. 11–13, 2001.
- [87] M. A. CONTRERAS, J. TUTTLE, A. GABOR, A. TENNANT, K. RAMANATHAN, S. ASHER, A. FRANZ, J. KEANE, L. WANG et R. NOUFI, « High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells », *Solar energy materials and solar cells*, vol. 41, p. 231–246, 1996.
- [88] T. DULLWEBER, G. HANNA, W. SHAMS-KOLAH, A. SCHWARTZLANDER, M. CONTRERAS, R. NOUFI et H. SCHOCK, « Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂ », *Thin Solid Films*, vol. 361, p. 478–481, 2000.
- [89] L. STOLT, J. HEDSTRÖM, J. KESSLER, M. RUCKH, K.-O. VELTHAUS et H.-W. SCHOCK, « ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance », *Applied Physics Letters*, vol. 62, no. 6, p. 597–599, 1993.
- [90] D. BRAUNGER, S. ZWEIFART et H. SCHOCK, « The influence of Na and Ga on the incorporation of the chalcogen in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin-films for
-

- photovoltaic applications », in *2nd World Conference of Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna*, vol. 1113, 1998.
- [91] L. KRONIK, D. CAHEN et H. W. SCHOCK, « Effects of sodium on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and its solar cell performance », *Advanced Materials*, vol. 10, no. 1, p. 31–36, 1998.
- [92] D. W. NILES, K. RAMANATHAN, F. HASOON, R. NOUFI, B. J. TIELSCH et J. E. FULGHUM, « Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films : Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy », *Journal of Vacuum Science and Technology, A*, vol. 15, no. 6, 1997.
- [93] M. A. CONTRERAS, B. EGAAS, P. DIPPO, J. WEBB, J. GRANATA, K. RAMANATHAN, S. ASHER, A. SWARTZLANDER et R. NOUFI, « On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M= Na, K, Cs) precursor layers », in *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 359–362, IEEE, 1997.
- [94] D. RUDMANN, G. BILGER, M. KAELIN, F.-J. HAUG, H. ZOGG et A. TIWARI, « Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 431, p. 37–40, 2003.
- [95] L. M. MANSFIELD, I. L. REPINS, S. GLYNN, M. D. CARDUCCI, D. M. HONECKER, J. W. PANKOW, M. R. YOUNG, C. DEHART, R. SUNDARAMOORTHY, C. L. BEALL *et al.*, « Sodium-doped molybdenum targets for controllable sodium incorporation in CIGS solar cells », in *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, p. 003636–003641, IEEE, 2011.
- [96] P. SALOMÉ, A. HULTQVIST, V. FJÄLLSTRÖM, M. EDOFF, B. AITKEN, K. VAIDYANATHAN, K. ZHANG, K. FULLER et C. K. WILLIAMS, « Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells With Varying Na Content Prepared on Nominally Alkali-Free Glass Substrates », *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, no. 2, p. 852–858, 2013.
- [97] O. LUNDBERG, J. LU, A. ROCKETT, M. EDOFF et L. STOLT, « Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, no. 9, p. 1499–1504, 2003.
- [98] S. ISHIZUKA, A. YAMADA, K. MATSUBARA, P. FONS, K. SAKURAI et S. NIKI, « Development of high-efficiency flexible Cu(InGa)Se₂ solar cells : a study of alkali doping effects on cis, cigs, and cgs using alkali-silicate glass thin layers », *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 2, p. S154–S156, 2010.
- [99] K. GRANATH, M. BODEGÅRD et L. STOLT, « The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 60, no. 3, p. 279–293, 2000.
- [100] F. COUZINIÉ-DEVY, N. BARREAU et J. KESSLER, « Re-investigation of preferential orientation of CuInSe₂ thin films grown by the three-stage process », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 19, no. 5, p. 527–536, 2011.
- [101] M. A. CONTRERAS, K. JONES, L. GEDVILAS et R. MATSON, *Preferred orientation in polycrystalline CuInSe₂ and its effect on absorber thin-films and devices*. National Renewable Energy Laboratory, 2000.

-
- [102] R. WUERZ, A. EICKE, F. KESSLER, S. PAETEL, S. EFIMENKO et C. SCHLEGEL, « CIGS thin-film solar cells and modules on enamelled steel substrates », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 100, p. 132–137, 2012.
- [103] A. LAEMMLE, R. WUERZ et M. POWALLA, « Investigation of the effect of potassium on Cu(In,Ga)Se₂ layers and solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 582, p. 27–30, 2015.
- [104] A. CHIRILĂ, P. REINHARD, F. PIANEZZI, P. BLOESCH, A. R. UHL, C. FELLA, L. KRANZ, D. KELLER, C. GRETENER, H. HAGENDORFER *et al.*, « Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells », *Nature Materials*, vol. 12, no. 12, p. 1107–1111, 2013.
- [105] F. PIANEZZI, P. REINHARD, A. CHIRILĂ, B. BISSIG, S. NISHIWAKI, S. BUECHELER et A. N. TIWARI, « Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 19, p. 8843–8851, 2014.
- [106] A. LAEMMLE, R. WUERZ et M. POWALLA, « Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells by a post-deposition treatment with potassium fluoride », *physica status solidi RRL*, vol. 7, no. 9, p. 631–634, 2013.
- [107] N. P. BANSAL et R. H. DOREMUS, *Handbook of glass properties*. Elsevier, 2013.
- [108] S. FRONTIER, « Solar Frontier Achieves World Record Thin-Film Solar Cell Efficiency : 22.3% », 2015, [En ligne], page consultée le 26 avril 2016. <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html>.
- [109] UBE, « Upilex-S details », [En ligne], page consultée le 30 mai 2016. http://www.upilex.jp/en/upilex_grade.html.
- [110] F. CVERNA *et al.*, *ASM ready reference : thermal properties of metals*. ASM International, 2002.
- [111] F. PIANEZZI, A. CHIRILĂ, P. BLÖSCH, S. SEYRLING, S. BUECHELER, L. KRANZ, C. FELLA et A. TIWARI, « Electronic properties of Cu(InGa)Se₂ solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 20, no. 3, p. 253–259, 2012.
- [112] T. NAKADA, T. YAGIOKA, K. HORIGUCHI, T. KURAISHI et T. MISE, « CIGS thin film solar cells on flexible foils », in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, vol. 21, p. 25, 2009.
- [113] G. BROWN, P. STONE, J. WOODRUFF, B. CARDOZO et D. JACKREL, « Device characteristics of a 17.1% efficient solar cell deposited by a non-vacuum printing method on flexible foil », in *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, p. 003230–003233, IEEE, 2012.
- [114] ENRG, « Thin E-Strate Material Properties Table », 2015, [En ligne], page consultée le 30 mai 2016. <http://www.enrg-inc.com/technology>.
- [115] S. ISHIZUKA, A. YAMADA, K. MATSUBARA, P. FONS, K. SAKURAI et S. NIKI, « Alkali incorporation control in Cu(InGa)Se₂ thin films using silicate thin layers and applications in enhancing flexible solar cell efficiency », *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 12, p. 124105, 2008.
-

- [116] F. KESSLER, D. HERRMANN et M. POWALLA, « Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 480, p. 491–498, 2005.
- [117] M. BODEGÅRD, O. LUNDBERG, J. LU et L. STOLT, « Re-crystallisation and interdiffusion in CGS/CIS bilayers », *Thin solid films*, vol. 431, p. 46–52, 2003.
- [118] D. RUDMANN, D. BREMAUD, A. DA CUNHA, G. BILGER, A. STROHM, M. KAELIN, H. ZOGG et A. TIWARI, « Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures », *Thin Solid Films*, vol. 480, p. 55–60, 2005.
- [119] W. SHARAMAN, R. BIRKMIRE, S. MARSILLAC, M. MARUDACHALAM, N. ORBEY et T. RUSSELL, « Effect of reduced deposition temperature, time, and thickness on Cu(In,Ga)Se₂ films and devices », in *Photovoltaic Specialists Conference, 1997., Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE*, p. 331–334, IEEE, 1997.
- [120] W. N. SHAFARMAN et J. ZHU, « Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se₂ films and devices », *Thin Solid Films*, vol. 361, p. 473–477, 2000.
- [121] L. ZHANG, Q. HE, W.-L. JIANG, F.-F. LIU, C.-J. LI et Y. SUN, « Effects of substrate temperature on the structural and electrical properties of Cu(InGa)Se₂ thin films », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 1, p. 114–118, 2009.
- [122] A. CHIRILĂ, S. BUECHELER, F. PIANEZZI, P. BLOESCH, C. GRETER, A. R. UHL, C. FELLA, L. KRANZ, J. PERRENOUD, S. SEYRLING *et al.*, « Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films », *Nature materials*, vol. 10, no. 11, p. 857–861, 2011.
- [123] A. CHIRILĂ, D. GUETTLER, P. BLOESCH, S. NISHIWAKI, S. SEYRLING, S. BUECHELER, R. VERMA, F. PIANEZZI, Y. ROMANYUK, G. BILGER *et al.*, « Optimization of composition grading in Cu(In,Ga)Se₂ for flexible solar cells and modules », in *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, p. 000656–000660, IEEE, 2010.
- [124] R.-M. KELLER, S. BAKER et E. ARZT, « Stress–temperature behavior of unpassivated thin copper films », *Acta Materialia*, vol. 47, no. 2, p. 415–426, 1999.
- [125] W. BATCHELOR, M. BECK, R. HUNTINGTON, I. REPINS, A. ROCKET, W. SHAFARMAN, F. HASOON et J. BRITT, « Substrate and back contact effects in CIGS devices on steel foil », in *29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, p. 716–719, IEEE, 2002.
- [126] M. RICHTER, I. RIEDEL, C. SCHUBBERT, P. ERAERDS, J. PARISI, T. DALIBOR et J. PALM, « Simulation study of the impact of interface roughness and void inclusions on CuInSe₂ solar cells », *physica status solidi (a)*, vol. 212, no. 2, p. 298–306, 2015.
- [127] R. WUERZ, A. EICKE, M. FRANKENFELD, F. KESSLER, M. POWALLA, P. ROGIN et O. YAZDANI-ASSL, « CIGS thin-film solar cells on steel substrates », *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, p. 2415–2418, 2009.
- [128] D. FOBARE, P. HALDAR, H. EFSTATHIADIS, D. METACARPA, J. WAX, J. OLENICK, K. OLENICK et V. VENKATESWARAN, « Novel application of Ytria Stabilized Zirconia as a substrate for thin film CIGS solar cells », in *40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, p. 0341–0344, IEEE, 2014.

-
- [129] S. KHELIFI, A. BELGHACHI, J. LAUWAERT, K. DECOCK, J. WIENKE, R. CABALLERO, C. A. KAUFMANN et M. BURGELMAN, « Characterization of flexible thin film CIGSe solar cells grown on different metallic foil substrates », *Energy Procedia*, vol. 2, no. 1, p. 109–117, 2010.
 - [130] F. PIANEZZI, S. NISHIWAKI, L. KRANZ, C. M. SUTTER-FELLA, P. REINHARD, B. BISSIG, H. HAGENDORFER, S. BUECHELER et A. N. TIWARI, « Influence of Ni and Cr impurities on the electronic properties of CuInSe₂ thin film solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 7, p. 892–900, 2015.
 - [131] M. HARTMANN, M. SCHMIDT, A. JASENEK, H. SCHOCK, F. KESSLER, K. HERZ et M. POWALLA, « Flexible and light weight substrates for Cu(InGa)Se₂ solar cells and modules », in *28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, p. 638–641, IEEE, 2000.
 - [132] R. WUERZ, A. EICKE, F. KESSLER, P. ROGIN et O. YAZDANI-ASSL, « Alternative sodium sources for Cu(InGa)Se₂ thin-film solar cells on flexible substrates », *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, p. 7268–7271, 2011.
 - [133] W.-S. LIU, H.-C. HU, N.-W. PU et S.-C. LIANG, « Developing flexible CIGS solar cells on stainless steel substrates by using Ti/TiN composite structures as the diffusion barrier layer », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 631, p. 146–152, 2015.
 - [134] R. WUERZ, A. EICKE, F. KESSLER et F. PIANEZZI, « Influence of iron on the performance of CIGS thin-film solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 130, p. 107–117, 2014.
 - [135] P. BLÖSCH, F. PIANEZZI, A. CHIRILĂ, P. ROSSBACH, S. NISHIWAKI, S. BUECHELER et A. TIWARI, « Diffusion barrier properties of molybdenum back contacts for Cu(InGa)Se₂ solar cells on stainless steel foils », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 5, p. 054506, 2013.
 - [136] D. BAE, S. KWON, J. OH, W. K. KIM et H. PARK, « Investigation of Al₂O₃ diffusion barrier layer fabricated by atomic layer deposition for flexible Cu(InGa)Se₂ solar cells », *Renewable Energy*, vol. 55, p. 62–68, 2013.
 - [137] W.-J. LEE, D.-H. CHO, J.-H. WI, W. S. HAN, J. KIM et Y.-D. CHUNG, « Na effect on flexible Cu(InGa)Se₂ photovoltaic cell depending on diffusion barriers (SiO_x, i-ZnO) on stainless steel », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 147, no. 3, p. 783–787, 2014.
 - [138] F. KARG, « High efficiency CIGS solar modules », *Energy Procedia*, vol. 15, p. 275–282, 2012.
 - [139] T. DALIBOR, S. JOST, H. VOGT, A. HEISS, S. VISBECK, T. HAPP, J. PALM, A. AVELLÁN, T. NIESEN et F. KARG, « Towards module efficiencies of 16% with an improved CIGS_{Se} device design », in *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Hamburg*, p. 2407–2411, 2011.
 - [140] P. M. SALOME, A. HULTQVIST, V. FJALLSTROM, M. EDOFF, B. AITKEN, K. ZHANG, K. FULLER et C. KOSIK WILLIAMS, « Incorporation of Na in Cu(InGa)Se₂ Thin-Film Solar Cells : A Statistical Comparison Between Na
-

- From Soda-Lime Glass and From a Precursor Layer of NaF », *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, p. 1659–1664, 2014.
- [141] P. REINHARD, B. BISSIG, F. PIANEZZI, E. AVANCINI, H. HAGENDORFER, D. KELLER, P. FUCHS, M. DÖBELI, C. VIGO, P. CRIVELLI *et al.*, « Features of KF and NaF Postdeposition Treatments of Cu(InGa)Se₂ Absorbers for High Efficiency Thin Film Solar Cells », *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 16, p. 5755–5764, 2015.
- [142] H. GLESKOVA, S. WAGNER et Z. SUO, « Failure resistance of amorphous silicon transistors under extreme in-plane strain », *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 19, p. 3011–3013, 1999.
- [143] X. ZHU, B. ZHANG, J. GAO et G. ZHANG, « Evaluation of the crack-initiation strain of a Cu–Ni multilayer on a flexible substrate », *Scripta Materialia*, vol. 60, no. 3, p. 178–181, 2009.
- [144] J.-W. PARK, G. KIM, S.-H. LEE, E.-H. KIM et G.-H. LEE, « The effect of film microstructures on cracking of transparent conductive oxide (TCO) coatings on polymer substrates », *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 3, p. 915–921, 2010.
- [145] H.-Y. CHANG, S. YANG, J. LEE, L. TAO, W.-S. HWANG, D. JENA, N. LU et D. AKINWANDE, « High-performance, highly bendable mos2 transistors with high-k dielectrics for flexible low-power systems », *Acs Nano*, vol. 7, no. 6, p. 5446–5452, 2013.
- [146] B. C. MOHANTY, H. R. CHOI, Y. M. CHOI et Y. S. CHO, « Thickness-dependent fracture behaviour of flexible ZnO:Al thin films », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 44, no. 2, p. 025401, 2010.
- [147] C. HU, Z. HE, W. FU et Q. ZHONG, « Influence of deposition pressure on the adhesion of ZnO thin films deposited by cathodic vacuum arc deposition on polyimide foil substrates », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, no. 18, p. 185303, 2009.
- [148] C.-M. SUH, B.-W. HWANG et R.-I. MURAKAMI, « Behaviors of residual stress and high-temperature fatigue life in ceramic coatings produced by PVD », *Materials Science and Engineering : A*, vol. 343, no. 1, p. 1–7, 2003.
- [149] H. R. CHOI, S. K. ESWARAN, S. M. LEE et Y. S. CHO, « Enhanced fracture resistance of flexible ZnO:Al thin films in situ sputtered on bent polymer substrates », *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 32, p. 17569–17572, 2015.
- [150] S. M. LEE, D. H. YEON, B. C. MOHANTY et Y. S. CHO, « Tensile stress-dependent fracture behavior and its influences on photovoltaic characteristics in flexible PbS/CdS thin-film solar cells », *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 8, p. 4573–4578, 2015.
- [151] X.-L. HE, G.-J. YANG, C.-J. LI, M. LIU et S.-Q. FAN, « Failure mechanism for flexible dye-sensitized solar cells under repeated outward bending : Cracking and spalling off of nano-porous titanium dioxide film », *Journal of Power Sources*, vol. 280, p. 182–189, 2015.

-
- [152] K. POORKAZEM, D. LIU et T. L. KELLY, « Fatigue resistance of a flexible, efficient, and metal oxide-free perovskite solar cell », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 17, p. 9241–9248, 2015.
- [153] B. J. KIM, D. H. KIM, Y.-Y. LEE, H.-W. SHIN, G. S. HAN, J. S. HONG, K. MAHMOOD, T. K. AHN, Y.-C. JOO, K. S. HONG *et al.*, « Highly efficient and bending durable perovskite solar cells : toward a wearable power source », *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 3, p. 916–921, 2015.
- [154] Q. LIN, L. LU, M. M. TAVAKOLI, C. ZHANG, G. C. LUI, Z. CHEN, X. CHEN, L. TANG, D. ZHANG, Y. LIN *et al.*, « High performance thin film solar cells on plastic substrates with nanostructure-enhanced flexibility », *Nano Energy*, vol. 22, p. 539–547, 2016.
- [155] W. RANCE, J. BURST, D. MEYSING, C. WOLDEN, M. REESE, T. GESSERT, W. METZGER, S. GARNER, P. CIMO et T. BARNES, « 14%-efficient flexible CdTe solar cells on ultra-thin glass substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 14, p. 143903, 2014.
- [156] C.-Y. PENG, T. P. DHAKAL, S. GARNER, P. CIMO, S. LU et C. R. WESTGATE, « Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell on a flexible glass substrate », *Thin Solid Films*, vol. 562, p. 574–577, 2014.
- [157] N. FORMICA, P. MANTILLA-PEREZ, D. S. GHOSH, D. JANNER, T. L. CHEN, M. HUANG, S. GARNER, J. MARTORELL et V. PRUNERI, « An indium tin oxide-free polymer solar cell on flexible glass », *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 8, p. 4541–4548, 2015.
- [158] M. M. TAVAKOLI, K.-H. TSUI, Q. ZHANG, J. HE, Y. YAO, D. LI et Z. FAN, « Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells with Antireflection and Self-Cleaning Nanostructures », *ACS nano*, vol. 9, no. 10, p. 10287–10295, 2015.
- [159] P.-O. WESTIN, P. NERETNIEKS et M. EDOFF, « Damp heat degradation of CIGS-based PV modules », in *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p. 2470–2473, 2006.
- [160] M. D. KEMPE, K. M. TERWILLIGER et D. TARRANT, « Stress induced degradation modes in CIGS mini-modules », in *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVCS)*, p. 1–6, IEEE, 2008.
- [161] J. WENNERBERG, J. KESSLER et L. STOLT, « $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ -based thin-film photovoltaic modules optimized for long-term performance », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, no. 1, p. 47–55, 2003.
- [162] M. THEELEN et F. DAUME, « Stability of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells : A literature review », *Solar Energy*, vol. 133, p. 586–627, 2016.
- [163] D. J. COYLE, « Life prediction for CIGS solar modules part 1 : modeling moisture ingress and degradation », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, no. 2, p. 156–172, 2013.
- [164] M. D. KEMPE, G. J. JORGENSEN, K. M. TERWILLIGER, T. J. MCMAHON, C. E. KENNEDY et T. T. BOREK, « Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic devices », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 4, p. 315–329, 2007.
-

- [165] J. BRITT, E. KANTO, S. LUNDBERG et M. BECK, « CIGS device stability on flexible substrates », in *4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 1, p. 352–355, IEEE, 2006.
- [166] P. CARCIA, R. MCLEAN et S. HEGEDUS, « Encapsulation of Cu(InGa)Se₂ solar cell with Al₂O₃ thin-film moisture barrier grown by atomic layer deposition », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 12, p. 2375–2378, 2010.
- [167] L. OLSEN, M. GROSS, G. GRAFF, S. KUNDU, X. CHU et S. LIN, « Approaches to encapsulation of flexible cigs cells, paper 7048–26 », in *Proceedings of SPIE Optics and Photonics Conference, San Diego, CA*, 2008.
- [168] M. ELRAWEMI, *Metrology and Characterisation of Defects in Thin-Film Barrier Layers Employed in Flexible Photovoltaic Modules*. Thèse de doctorat, University of Huddersfield, 2015.
- [169] X. WANG, F. HE et J. ZIMMER, « Chemically toughened flexible ultrathin glass », *Brevet international no WO2014139147 A1*, 2013.
- [170] S. Y. MYONG, S. W. KWON *et al.*, « Superstrate type flexible thin-film Si solar cells using flexible glass substrates », *Thin Solid Films*, vol. 550, p. 705–709, 2014.
- [171] S. IRVINE, D. LAMB, A. J. CLAYTON, G. KARTOPU et V. BARRIOZ, « Cadmium telluride solar cells on ultrathin glass for space applications », *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, no. 8, p. 2818–2823, 2014.
- [172] J. D. MYERS, J. A. FRANTZ, R. Y. BEKELE et J. S. SANGHERA, « GROWTH OF CIGS THIN FILMS ON FLEXIBLE GLASS SUBSTRATES », *Brevet US/2014/0261669*, 2014.
- [173] J. A. FRANTZ, J. D. MYERS, R. Y. BEKELE, V. Q. NGUYEN, B. M. SADOWSKI, S. I. MAXIMENKO, M. P. LUMB, R. J. WALTERS et J. S. SANGHERA, « Quaternary sputtered Cu(In,Ga)Se₂ absorbers for photovoltaics : A review », vol. –, no. 99, p. –, 2016.
- [174] A. C. BADGUJAR, K. MADHURI, S. GARNER, S. R. DHAGE et S. V. JOSHI, « Non-vacuum route for CIGS thin film absorber on flexible glass substrates », in *42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, p. 1–4, IEEE, 2015.
- [175] S. SHEEHAN, P. SUROLIA, O. BYRNE, S. GARNER, P. CIMO, X. LI, D. DOWLING et K. THAMPI, « Flexible glass substrate based dye sensitized solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 132, p. 237–244, 2015.
- [176] M. D. J. AUCH, O. K. SOO, G. EWALD et C. SOO-JIN, « Ultrathin glass for flexible OLED application », *Thin Solid Films*, vol. 417, no. 1, p. 47–50, 2002.
- [177] F. ZHU, K. ZHANG, B. L. LOW, S. F. LIM et S. J. CHUA, « Morphological and electrical properties of indium tin oxide films prepared at a low processing temperature for flexible organic light-emitting devices », *Materials Science and Engineering : B*, vol. 85, no. 2, p. 114–117, 2001.
- [178] S. ISHIZUKA, T. YOSHIYAMA, K. MIZUKOSHI, A. YAMADA et S. NIKI, « Monolithically integrated flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cell submodules », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 12, p. 2052–2056, 2010.

-
- [179] H. HUANG, K. WINCHESTER, A. SUVOROVA, B. LAWN, Y. LIU, X. HU, J. DELL et L. FARAONE, « Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films », *Materials Science and Engineering : A*, vol. 435, p. 453–459, 2006.
- [180] F. HASOON, Y. YAN, H. ALTHANI, K. JONES, H. MOUTINHO, J. ALLEMAN, M. AL-JASSIM et R. NOUFI, « Microstructural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films used in high-efficiency devices », *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1, p. 1–5, 2001.
- [181] J.-H. YOON, W.-M. KIM, J.-K. PARK, Y.-J. BAIK, T.-Y. SEONG et J.-h. JEONG, « Control of the preferred orientations of Cu(In,Ga)Se₂ films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, no. 1, p. 69–76, 2014.
- [182] T. KLINKERT, *Comprehension and optimisation of the co-evaporation deposition of Cu(InGa)Se₂ absorber layers for very high efficiency thin film solar cells*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [183] T. MISE et T. NAKADA, « Microstructural properties of (In,Ga)₂Se₃ precursor layers for efficient CIGS thin-film solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 6, p. 1000–1003, 2009.
- [184] S. ISHIZUKA, A. YAMADA, P. FONS et S. NIKI, « Texture and morphology variations in (In,Ga)₂Se₃ and Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with various se source conditions », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, no. 4, p. 544–553, 2013.
- [185] N. BARREAU, J. LÄHNEMANN, F. COUZINIÉ-DEVY, L. ASSMANN, P. BERTONCINI et J. KESSLER, « Impact of Cu-rich growth on the CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ surface morphology and related solar cells behaviour », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 11, p. 2013–2019, 2009.
- [186] A. CHIRILA, D. GUETTLER, D. BRÉMAUD, S. BÜCHELER, R. VERMA, S. SEYRLING, S. NISHIWAKI, S. HAENNI, G. BILGER et A. N. TIWARI, « CIGS solar cells grown by a three-stage process with different evaporation rates », in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE*, p. 000812–000816, IEEE, 2009.
- [187] M. KLENK, O. SCHENKER, U. PROBST et E. BUCHER, « X-ray fluorescence measurements of thin film chalcopyrite solar cells », *Solar energy materials and solar cells*, vol. 58, no. 3, p. 299–319, 1999.
- [188] V. ALBERTS, M. KLENK et E. BUCHER, « X-ray fluorescence investigation of the ga distribution in Cu(In,Ga)Se₂ thin films », *Solar energy materials and solar cells*, vol. 64, no. 4, p. 371–383, 2000.
- [189] J. LAUDE et P. CHAPON, « Spectrométrie de décharge luminescente », *Techniques de l'ingénieur*, vol. 2715, 2006.
- [190] T. KLINKERT, M. JUBAULT, F. DONSANTI, D. LINCOT et J.-F. GUILLEMOLES, « Differential in-depth characterization of co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cell applications », *Thin Solid Films*, vol. 558, p. 47–53, 2014.
-

- [191] D. MERCIER, M. BOUTTEMY, J. VIGNERON, P. CHAPON et A. ETCHEBERRY, « GD-OES and XPS coupling : A new way for the chemical profiling of photovoltaic absorbers », *Applied Surface Science*, vol. 347, p. 799–807, 2015.
- [192] S. W. SCHMITT, C. VENZAGO, B. HOFFMANN, V. SIVAKOV, T. HOFMANN, J. MICHLER, S. CHRISTIANSEN et G. GAMEZ, « Glow discharge techniques in the chemical analysis of photovoltaic materials », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, no. 3, p. 371–382, 2014.
- [193] F. SMITS, « Measurement of sheet resistivities with the four-point probe », *Bell System Technical Journal*, vol. 37, no. 3, p. 711–718, 1958.
- [194] D. MERCIER, *Lois de comportement des matériaux utilisés dans les contacts électriques pour application "flip chip"*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [195] W. C. OLIVER et G. M. PHARR, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *Journal of materials research*, vol. 7, no. 06, p. 1564–1583, 1992.
- [196] S. S. ASIF, K. WAHL et R. COLTON, « Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer », *Review of scientific instruments*, vol. 70, no. 5, p. 2408–2413, 1999.
- [197] X. LI et B. BHUSHAN, « A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications », *Materials characterization*, vol. 48, no. 1, p. 11–36, 2002.
- [198] L. ODONI, *Propriétés mécaniques et effets d'échelle*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 1999.
- [199] J. LOUBET, M. BAUER, A. TONCK, S. BEC et B. GAUTHIER-MANUEL, *Nanoindentation with a surface force apparatus*, p. 429–447. Springer, 1993.
- [200] G. GUILLONNEAU, G. KERMOUCHE, S. BEC et J.-L. LOUBET, « A simple method to minimize displacement measurement uncertainties using dynamic nanoindentation testing », *Tribology International*, vol. 70, p. 190–198, 2014.
- [201] S. BEC, A. TONCK, J.-M. GEORGES, E. GEORGES et J.-L. LOUBET, « Improvements in the indentation method with a surface force apparatus », *Philosophical Magazine A*, vol. 74, no. 5, p. 1061–1072, 1996.
- [202] J.-L. BUCAILLE, S. STAUSS, E. FELDER et J. MICHLER, « Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters », *Acta materialia*, vol. 51, no. 6, p. 1663–1678, 2003.
- [203] G. GUILLONNEAU, *Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2012.
- [204] A. C. FISCHER-CRIPPS, *Introduction to Contact Mechanics*. 2nd ed. Springer, 2007.
- [205] A. A. GRIFFITH, « The phenomena of rupture and flow in solids », *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, vol. 221, p. 163–198, 1921.

-
- [206] J. THURN et R. COOK, « Mechanical and thermal properties of physical vapour deposited alumina films Part II Elastic, plastic, fracture, and adhesive behaviour », *Journal of materials science*, vol. 39, no. 15, p. 4809–4819, 2004.
- [207] A. C. FISCHER-CRIPPS, *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. Fischer-Cripps Laboratories, 2005.
- [208] S. ZHANG, D. SUN, Y. FU et H. DU, « Toughness measurement of thin films : a critical review », *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, no. 1, p. 74–84, 2005.
- [209] B. R. LAWN, A. EVANS et D. MARSHALL, « Elastic/plastic indentation damage in ceramics : the median/radial crack system », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, no. 9-10, p. 574–581, 1980.
- [210] R. F. COOK, E. G. LINIGER, R. W. STEINBRECH et F. DEUERLER, « Sigmoidal Indentation–Strength Characteristics of Polycrystalline Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 2, p. 303–314, 1994.
- [211] J. W. HUTCHINSON et Z. SUO, « Mixed mode cracking in layered materials », *Advances in applied mechanics*, vol. 29, p. 63–191, 1991.
- [212] J. LACONTE, D. FLANDRE et J.-P. RASKIN, *Micromachined thin-film sensors for SOI-CMOS co-integration*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [213] Z. SUO, E. MA, H. GLESKOVA et S. WAGNER, « Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics », *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 8, p. 1177–1179, 1999.
- [214] K. S. RAVICHANDRAN, « Elastic Properties of Two-Phase Composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 5, p. 1178–1184, 1994.
- [215] T. LEPETIT, D. MANGIN, E. GAUTRON, M. TOMASSINI, S. HAREL, L. ARZEL et N. BARREAU, « Impact of DC-power during Mo back contact sputtering on the alkali distribution in Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 582, p. 304–307, 2015.
- [216] P. BLÖSCH, S. NISHIWAKI, A. CHIRILĂ, L. KRANZ, C. FELLA, F. PIANEZZI, C. ADELHELM, E. FRANZKE, S. BUECHELER et A. N. TIWARI, « Sodium-doped molybdenum back contacts for flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 535, p. 214–219, 2013.
- [217] C. L. PERKINS, B. EGAAS, I. REPINS et B. TO, « Quantitative analysis of graded Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films by AES, ICP-OES, and EPMA », *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 3, p. 878–886, 2010.
- [218] T. KLINKERT, M. JUBAULT, F. DONSANTI, D. LINCOT et J.-F. GUILLEMOLES, « Ga gradients in Cu(In,Ga)Se₂ : Formation, characterization, and consequences », *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 6, no. 1, p. 011403, 2014.
- [219] C.-Y. PENG, M. M. HAMASHA, D. VANHART, S. LU et C. R. WESTGATE, « Electrical and optical degradation studies on AZO thin films under cyclic bending conditions », *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 13, no. 1, p. 236–244, 2013.
- [220] C.-Y. PENG, T. P. DHAKAL, S. M. GARNER, P. CIMO, S. LU et C. R. WESTGATE, « Strained growth of aluminum-doped zinc oxide on flexible glass substrate and degradation studies under cyclic bending conditions », *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 14, no. 1, p. 121–126, 2014.
-

- [221] H. MEI, Y. PANG, S. H. IM et R. HUANG, « Fracture, delamination, and buckling of elastic thin films on compliant substrates », in *Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*, 2008. *ITHERM 2008. 11th Intersociety Conference on*, p. 762–769, IEEE, 2008.
- [222] J. MARTHELOT, *Rupture et délamination de films minces*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [223] Y.-C. LIN, X.-Y. PENG, L.-C. WANG, Y.-L. LIN, C.-H. WU et S.-C. LIANG, « Residual stress in CIGS thin film solar cells on polyimide : simulation and experiments », *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 25, no. 1, p. 461–465, 2014.
- [224] S. LUO, J.-H. LEE, C.-W. LIU, J.-M. SHIEH, C.-H. SHEN, T.-T. WU, D. JANG et J. R. GREER, « Strength, stiffness, and microstructure of Cu(In,Ga)Se₂ thin films deposited via sputtering and co-evaporation », *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 1, p. 011907, 2014.
- [225] D. HURLEY, V. TEWARY et A. RICHARDS, « Thin-film elastic-property measurements with laser-ultrasonic SAW spectrometry », *Thin Solid Films*, vol. 398, p. 326–330, 2001.
- [226] M. GÖKEN, R. SAKIDJA, W. NIX et J. PEREPEZKO, « Microstructural mechanical properties and yield point effects in Mo alloys », *Materials Science and Engineering : A*, vol. 319, p. 902–908, 2001.
- [227] G. SIMMONS et H. WANG, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties : A Handbook*. MIT Press, 1971.
- [228] J. R. DAVIS, *Metals Handbook*. 2nd éd. ASM international, 1998.
- [229] A. ZAOUI, A. PINEAU et D. FRANÇOIS, *Comportement mécanique des matériaux : Elasticité et Plasticité*. 2nd éd. Hermès, 1992.
- [230] A. C. FISCHER-CRIPPS, *Nanoindentation*. Springer, 2011.
- [231] G. PHARR, « Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation », *Materials Science and Engineering : A*, vol. 253, no. 1, p. 151–159, 1998.
- [232] J. MALZBENDER, J. DEN TOONDER, A. BALKENENDE et G. DE WITH, « Measuring mechanical properties of coatings : a methodology applied to nano-particle-filled sol–gel coatings on glass », *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 36, no. 2, p. 47–103, 2002.
- [233] J. CHEN, « Indentation-based methods to assess fracture toughness for thin coatings », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, no. 20, p. 203001, 2012.
- [234] Z. CHEN et Z. GAN, « Fracture toughness measurement of thin films on compliant substrate using controlled buckling test », *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 6, p. 3305–3309, 2007.
- [235] X. LI, D. DIAO et B. BHUSHAN, « Fracture mechanisms of thin amorphous carbon films in nanoindentation », *Acta materialia*, vol. 45, no. 11, p. 4453–4461, 1997.
- [236] R. D. DUKINO et M. V. SWAIN, « Comparative measurement of indentation fracture toughness with Berkovich and Vickers indenters », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 12, p. 3299–3304, 1992.

-
- [237] J. H. SCOFIELD, A. DUDA, D. ALBIN, B. BALLARD et P. PREDECKI, « Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 260, no. 1, p. 26–31, 1995.
- [238] C. GENZEL, I. DENKS, R. COELHO, D. THOMAS, R. MAINZ, D. APEL et M. KLAUS, « Exploiting the features of energy-dispersive synchrotron diffraction for advanced residual stress and texture analysis », *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, p. 0309324711403824, 2011.
- [239] S. LOGOTHETIDIS, *Handbook of Flexible Organic Electronics : Materials, Manufacturing and Applications*. Elsevier, 2014.
- [240] T.-H. FANG, W.-J. CHANG et C.-M. LIN, « Nanoindentation characterization of ZnO thin films », *Materials Science and Engineering : A*, vol. 452, p. 715–720, 2007.
- [241] UBE, « Base grade upilex-s », 2016, [En ligne], page consultée le 16 juillet 2016. http://www.upilex.jp/catalog/pdf/upilex_s_e.pdf.
- [242] V. CHAPUIS, S. PÉLISSET, M. RAEIS-BARNÉOUD, H.-Y. LI, C. BALLIF et L.-E. PERRET-AEBI, « Compressive-shear adhesion characterization of polyvinylbutyral and ethylene-vinyl acetate at different curing times before and after exposure to damp-heat conditions », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, no. 4, p. 405–414, 2014.
- [243] K. L. MITTAL, *Adhesion measurement of films and coatings*, vol. 640. VSP, 1995.
- [244] P. BURNETT et D. RICKERBY, « The scratch adhesion test : an elastic-plastic indentation analysis », *Thin Solid Films*, vol. 157, no. 2, p. 233–254, 1988.
- [245] P. RAMM, J. J.-Q. LU et M. M. TAKLO, *Handbook of Wafer Bonding*. John Wiley & Sons, 2012.

ANNEXES

A. Tests de flexion avec différentes épaisseurs de CIGS

B. Support rigide pour la manipulation du verre ultra-fin

A. Tests de flexion pour différentes épaisseurs de CIGS

Nous avons vu dans le chapitre 6 que les contraintes générées dans une structure multicouche en flexion dépendent de l'épaisseur de chaque couche. En diminuant l'épaisseur des couches qui constituent les cellules, il peut ainsi être envisagé de diminuer les contraintes en flexion et donc de limiter la dégradation des cellules. Dans le but de comparer le comportement en flexion de cellules réalisées avec différentes épaisseurs de CIGS, des tests de flexion ont été effectués sur des cellules fabriquées avec des épaisseurs de CIGS de $2,3\ \mu\text{m}$, $1,5\ \mu\text{m}$ et $0,7\ \mu\text{m}$. Les dépôts de CIGS ont été réalisés par coévaporation en 1 étape (décrit en partie 3.1.4) car ce procédé permet un contrôle simple de l'épaisseur des couches (en faisant varier la durée du dépôt) et assure que l'épaisseur soit le seul paramètre différent entre les dépôts. Avec le procédé en 3 étapes, il peut par exemple être difficile de contrôler le taux Cu/III maximum y_{max} atteint en fin d'étape 2, ce qui peut se traduire par des tailles de grains et des gradients de Ga variables d'un dépôt à l'autre. Pour les trois échantillons, le Mo a été déposé dans le bâti Alliance Concept. Les tests de flexion ont été effectués de manière identique pour les trois échantillons : 100 cycles de flexion ont été appliqués avec un rayon de courbure de 54 mm et des mesures J - V sous éclairnement ont été réalisées sur les échantillons à plat avant flexion et après 25, 50, 75 et 100 cycles.

L'échantillon pour lequel l'épaisseur de CIGS vaut $2,3\ \mu\text{m}$ est l'échantillon déjà étudié dans la partie 4.3.3, pour lequel une dégradation relative de 12,5 % du rendement avait été observée. La figure A.1 montre l'évolution relative des paramètres des cellules de la région B des trois échantillons au cours des 100 cycles de flexion. La valeur initiale de chaque paramètre est indiquée dans la légende pour chaque échantillon. Avant flexion, on constate que le rendement des cellules diminue de manière importante lorsque l'épaisseur de CIGS est réduite, en raison d'une baisse des trois paramètres (V_{OC} , J_{SC} et FF). La baisse de J_{SC} s'explique par une absorption incomplète du spectre solaire,

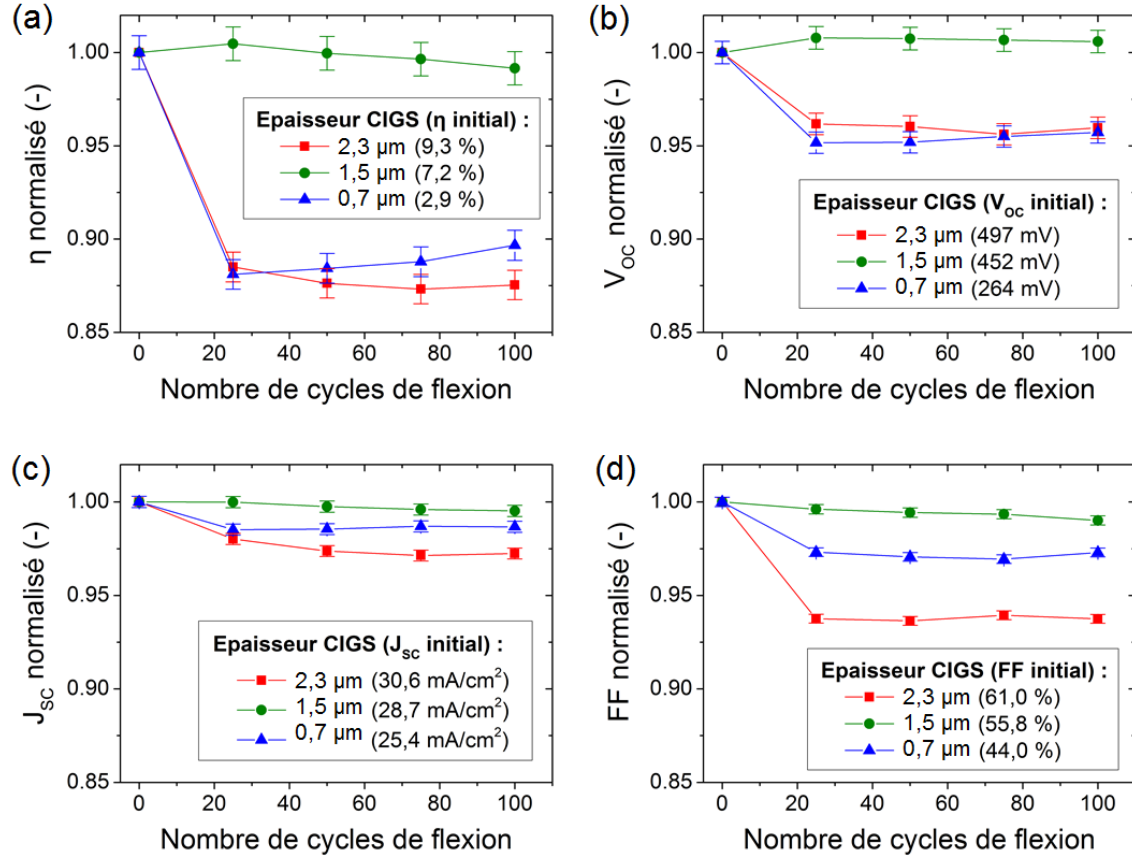


Figure A.1 – Evolution relative des caractéristiques photovoltaïques des cellules de la région B des échantillons fabriqués avec des épaisseurs de CIGS de 2,3 μm , 1,5 μm et 0,7 μm au cours de 100 cycles de flexion avec un rayon de courbure de 54 mm.

tandis que la baisse de V_{OC} et de FF s'explique par une hausse des recombinaisons à l'interface Mo-CIGS [30]. L'évolution des paramètres au cours des flexions montre que, en valeurs relatives, les échantillons réalisés avec une épaisseur de 2,3 μm et de 0,7 μm se dégradent dans les mêmes proportions tandis que l'échantillon réalisé avec une épaisseur de 1,5 μm ne se dégrade presque pas. Aucune tendance ne semble donc se dégager de ces résultats. Cependant ces trois échantillons sont difficilement comparables en raison de leurs caractéristiques initiales très différentes. En variation absolue, la dégradation de l'échantillon dont le CIGS fait 0,7 μm est par exemple beaucoup plus faible que celle de l'échantillon dont le CIGS fait 2,3 μm . Ces tests montrent toutefois que les paramètres principalement affectés par les flexions sont encore une fois le FF et le V_{OC} et que la dégradation est plus prononcée dans la région la plus courbée de l'échantillon (région B) que dans les régions les moins courbées (régions A et C), dont l'évolution des paramètres n'est pas représentée ici.

B. Support rigide pour la manipulation du verre ultra-fin

L'utilisation de substrats en verre ultra-fin pour la fabrication de cellules CIGS sur de grandes surfaces peut soulever des difficultés liées à la manipulation des substrats, notamment lors des étapes de transfert entre les différentes chambres de dépôt et lors des étapes de gravures pour la réalisation d'une interconnexion monolithique. Cette problématique est fréquemment rencontrée lors de la fabrication de dispositifs flexibles et la solution qui peut être employée consiste à coller temporairement le substrat flexible sur un substrat rigide. Le collage est généralement réalisé avec une couche sacrificielle, éliminée ensuite par gravure sélective par voie chimique, électrochimique ou par laser. Cependant cette solution est peu envisageable pour la fabrication de cellules CIGS. En effet, l'utilisation de couches sacrificielles en polymères organiques est incompatible avec les étapes de dépôt à haute température et les couches inorganiques, potentiellement compatibles avec les étapes de dépôt, seraient difficiles à éliminer de manière sélective, sans endommager les cellules. On pense par exemple à des solutions acides qui endommageraient le ZnO:Al. Nous proposons ici une alternative consistant à fixer le verre ultra-fin sur un verre rigide grâce à la force électrostatique. Cette force électrostatique est créée à l'aide d'une forte différence de potentiel (DDP) générée entre une barre chargeante (Simco-Ion HDC) et un support porté à la terre (figure B.1(a)). Cette méthode de collage temporaire est connue et appliquée dans le domaine de la microélectronique, pour la manipulation des wafers de silicium [245]. Les deux verres sont préalablement nettoyés et disposés l'un contre l'autre, puis on les fait défiler sous la barre chargeante, où la DDP atteint 20 kV. Les deux verres sont mutuellement attirés et restent fixés l'un sur l'autre.

Plusieurs essais de collage électrostatique ont été effectués avec des verres de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ et $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Pour réaliser un collage adapté et qui tienne aux procédés de dépôt du CIGS, deux points importants doivent être respectés :

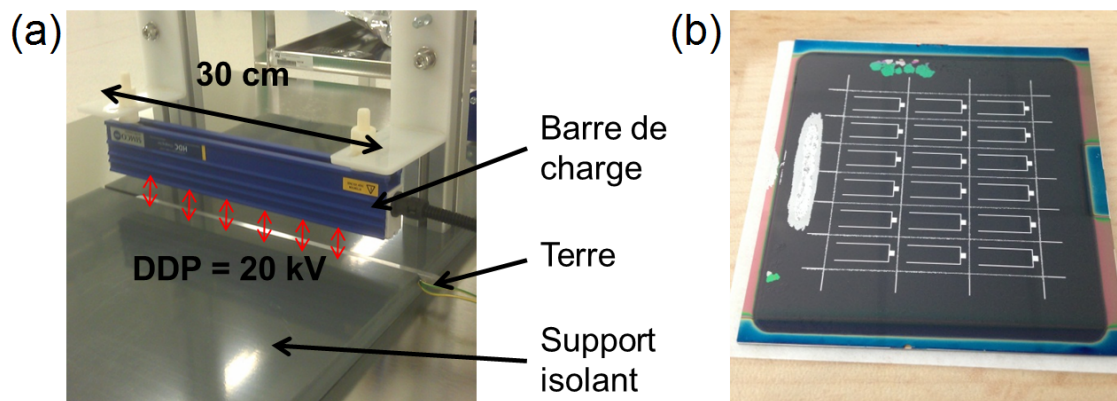


Figure B.1 – (a) Banc de charge électrostatique utilisé pour fixer les substrats en verre ultra-fin sur des supports en verre rigide. (b) Cellules intégralement réalisées sur un substrat en verre ultra-fin fixé sur un verre rigide de 1 mm.

1. les deux verres doivent être parfaitement propres avant de procéder au collage ;
2. les deux verres doivent être de même nature.

Le premier point est nécessaire pour assurer l'absence de particules à l'interface de collage. La présence de particules entraîne la formation de bulles d'air piégées entre les deux verres et qui, lors de la mise sous vide de l'échantillon pour réaliser les dépôts, gagnent en volume et provoquent la formation de fissures dans le verre ultra-fin. Le second point assure que les deux verres ont le même coefficient de dilatation thermique. Si ce n'est pas le cas, des contraintes importantes sont créées dans la structure lors du dépôt de CIGS à haute température. Nous avons par exemple essayé de coller un verre ultra-fin de 100 μm d'épaisseur (de type borosilicate) sur un support en verre sodocalcique de 1,1 mm d'épaisseur. En raison des coefficients de dilatation thermique différents des deux verres, le dépôt de CIGS a provoqué la rupture du verre ultra-fin. Par la suite nous avons donc utilisé des supports en verre D263T (comme le verre ultra-fin) de 1 mm d'épaisseur. En respectant ces deux points, nous sommes parvenus à réaliser intégralement des cellules sur un verre ultra-fin fixé sur un verre rigide (figure B.1(b)). Nous montrons ainsi que cette méthode de collage est compatible avec l'ensemble des étapes de fabrication des cellules. Une méthode permettant de décoller le verre ultra-fin du support après les étapes de fabrication des cellules est à l'étude.

Résumé

L'objectif de ces travaux est d'étudier et de développer des cellules solaires à base de couches minces de CIGS élaborées sur un substrat innovant : le verre ultra-fin. Ce matériau possède des propriétés avantageuses, liées notamment à sa résistance aux températures élevées, à sa légèreté, à son aptitude à bloquer l'humidité, à sa transparence et à une certaine flexibilité mécanique. Nous avons ici cherché à exploiter ces propriétés pour la fabrication de cellules CIGS légères et conformables. D'abord, nous montrons la faisabilité de cellules CIGS sur des substrats en verre ultra-fin de 100 μm d'épaisseur. Nous obtenons un rendement de 12,1 % en utilisant une électrode arrière en bicouche composée d'une couche de Mo pure et d'une couche contenant du sodium, ce qui constitue le record actuel pour la technologie CIGS sur verre ultra-fin. Nous montrons ensuite que les performances des cellules peuvent se détériorer sous l'effet de flexions mécaniques répétées avec un rayon de courbure de 5 cm, en partie en raison de la formation de fissures dans les cellules. Nous présentons ensuite une étude sur les propriétés mécaniques du Mo et du CIGS, réalisée à partir d'essais de nanoindentation. La dureté et le module de Young de ces deux couches sont reportés ainsi que, pour la première fois, la ténacité et les contraintes résiduelles du CIGS. Ces résultats sont ensuite utilisés pour calculer les contraintes générées dans le CIGS lors de la flexion des cellules. Enfin, nous proposons une structure bi-verre optimisée pour limiter les contraintes dans le CIGS en flexion.

Mots-clés : photovoltaïque, couches minces, CIGS, verre ultra-fin, substrat flexible, nanoindentation.

Abstract

The goal of this work is to study and to develop CIGS thin-film solar cells on an innovative substrate: the ultra-thin glass. This material has advantageous properties, mainly attributed to its high temperature resistance, its lightweight, its barrier property against moisture, its transparency and its mechanical flexibility. Here we tried to use these properties for the fabrication of lightweight and conformable CIGS solar cells. First, we demonstrate the feasibility of CIGS solar cells on 100 μm -thick ultra-thin glass substrates. We reached 12.1 % efficiency by using a bilayer back contact consisting of a pure Mo layer and a sodium doped Mo layer, which is up to now the record efficiency for CIGS solar cells on ultra-thin glass substrate. Then we show that solar cell performances can deteriorate under cyclic bending fatigue conditions with a radius of curvature of 5 cm. This is partially explained by the formation of cracks in the cells. Then, we report on the mechanical properties of the Mo and the CIGS layers measured by nanoindentation. The hardness and the Young's modulus of each layer is given and, for the first time, the toughness and the residual stresses of the CIGS. These results are then used to calculate the CIGS internal stresses when the cells are bent. Finally, we propose a glass-glass structure optimized to lower the CIGS internal stresses under bending.

Keywords: photovoltaics, thin films, CIGS, ultra-thin glass, flexible substrate, nanoindentation.