



HAL
open science

Modélisation, caractérisation et optimisation des procédés de traitements thermiques pour la formation d'absorbeurs CIGS

Florian Oliva

► **To cite this version:**

Florian Oliva. Modélisation, caractérisation et optimisation des procédés de traitements thermiques pour la formation d'absorbeurs CIGS. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014EMSE0738 . tel-01502706

HAL Id: tel-01502706

<https://theses.hal.science/tel-01502706>

Submitted on 6 Apr 2017

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.

NNT : 2014 EMSE 0738

THÈSE

présentée par

Florian OLIVA

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Microélectronique

Modélisation, caractérisation et optimisation des procédés de traitements
thermiques pour la formation d'absorbeurs CIGS

soutenue à Gardanne, le 04 avril 2014

Membres du jury

Président :	Daniel LINCOT	Directeur de recherche CNRS, IRDEP, Chatou
Rapporteurs :	Marcel PASQUINELLI Alejandro PEREZ	Professeur, Université Aix-Marseille, Marseille Professeur, IREC, Barcelone
Directeur(s) de thèse :	Philippe COLLOT	Professeur, ENSAM, Aix-en-Provence
Co-encadrantes:	Agnès ROUSSY Sylvie BODNAR	Maître assistant, EMSE-CMP, Gardanne Ingénieur, NEXCIS, Rousset

Spécialités doctorales :
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Graillet, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 J.C. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURJOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUYONNET	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDJ	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Et voilà c'est fini ! Après une aventure qui aura duré plus de trois ans, je m'en vais voguer vers de nouvelles contrées. Mais quelle aventure ! Tout fraîchement débarqué de la fac, naïf et utopique, jamais je n'aurais envisagé de mener à bien un tel projet. Malgré tout quand l'opportunité s'est présentée j'ai foncé... et cette expérience m'a tellement apporté personnellement et professionnellement que je ne regrette pas une seule seconde ma décision. Qu'est-ce qui m'a poussé à faire une thèse après mon stage de fin d'étude ? Je crois que c'est un ensemble de choses mais ce qui a été déterminant dans mon choix à l'époque, a été le fait de savoir que j'allais avoir l'opportunité de continuer à travailler aux côtés de personnes incroyables. Je voudrais ici les remercier pour m'avoir accompagné (et surtout supporté) pendant ces trois ans afin qu'ils sachent à quel point je leur suis reconnaissant d'avoir participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail. Car au final ce manuscrit est le fruit d'un travail d'équipe colossal !

Je voudrais tout d'abord remercier tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur et le plaisir d'accepter cette charge. Un grand merci donc aux professeurs Alejandro Pérez et Marcel Pasquinelli pour avoir relu mon manuscrit et s'être assurés de la qualité des travaux présentés. Mes plus sincères remerciements à Daniel Lincot pour avoir accepté de présider le jury et pour avoir été le "porte parole" de Mr Pérez. Merci pour vos questions, vos remarques et les échanges très intéressants que nous avons eu lors de la soutenance qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mes travaux.

Il est difficile d'exprimer en quelques mots à quel point je suis reconnaissant et redevable aux trois personnes qui ont suivi et encadré cette thèse. Un grand coup de chapeau à Sylvie pour m'avoir offert l'opportunité de continuer à travailler dans un domaine qui me plait énormément. J'admire ta persévérance et tes qualités de management qui ont permis de surmonter les aléas de la R&D pendant plus de trois ans. J'ai énormément apprécié que malgré tes (nombreux !) impératifs, tu aies toujours pu trouvé le temps de m'écouter, me conseiller et me recentrer lorsque c'était nécessaire. Encore merci pour ta bienveillance, ton suivi et tes nombreuses relectures (promis j'arrête de mettre des virgules partout !). Mes plus profonds remerciements à Agnès, ma colocataire de bureau, qui a été en première ligne sous le feu de ma frustration pendant toute la durée de la rédaction. Merci pour ton soutien, tes encouragements et nos nombreuses discussions qui m'ont permis de relâcher la pression et de prendre du recul. Pendant trois ans, ton expertise, ta bonne humeur et ton humanité m'ont énormément apporté. Merci pour m'avoir fait confiance et aussi m'avoir suivi en conférence (la prochaine fois c'est moi qui paye...). En enfin, un grand merci à Philippe Collot pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Votre intérêt pour le domaine photovoltaïque, illustré par un suivi rigoureux de l'avancement de la thèse, a toujours été une source de motivation. Vos remarques, questions et commentaires m'ont poussé à me surpasser pour apporter à ce travail toute la qualité qu'il mérite. Merci pour votre disponibilité et votre soutien pendant ces trois années.

Il va de soi que mes prochains remerciements vont à l'ensemble du personnel de NEXCIS que j'ai côtoyé au quotidien. Je commencerai par remercier son Directeur Général Mr Olivier Kerrec ainsi que toute

l'équipe de direction pour m'avoir accueilli dès les premiers mois de développement de l'entreprise. Merci à toute l'équipe Sécurité qui m'a permis de travailler sereinement et en particulier à Manue (ma collègue stagiaire de l'époque !) pour sa gentillesse et ses conseils ainsi que Marie-Thé pour avoir fait en sorte que les stagiaires et les doctorants se sentent comme chez eux. Merci à Tamzin, notre rugbywoman britannique, pour son aide et la correction de mon "franglais". Toute ma gratitude à l'ensemble de l'équipe de "prod" nexcissienne pour m'avoir permis de faire tout ce que je voulais (ou presque :)) sur leur ligne pilote: merci à l'équipe "Sputt" pour m'avoir toujours fourni en substrat bien que la moitié de mes échantillons ne finissaient pas la ligne; un coup de chapeau à l'équipe ED qui a toujours assuré malgré mes demandes farfelues d'épaisseur, de ratio et de séquence d'empilement; merci à l'équipe Chimie pour les analyses ICP, GDOES et pour avoir décapé (parfois entièrement ! ;)) mes échantillons; un grand merci à l'équipe Modularisation qui a toujours réussi à interconnecter les cellules de mes échantillons malgré leur non planéité; un énoooooorme merci à l'équipe Caractérisation pour m'avoir initié aux différentes techniques de caractérisation et m'avoir laissé squatter pendant plusieurs jours les équipements.

Enfin mes plus sincères remerciements à ma dreamteam nexcissienne, l'équipe TTH, celle qui m'a accueilli tout fraîchement sorti des bancs de la fac et qui m'a fait confiance, m'a accompagné, aidé et surtout supporté pendant des mois et des mois ! Ma thèse n'aurait pu se dérouler dans de meilleures conditions et la réussite de ces travaux est aussi le reflet de l'esprit d'équipe et l'entraide qui règnent au sein de ce groupe. Un grand merci à Marine ma padawan alors que je n'étais que stagiaire mais qui au final m'a appris beaucoup plus de choses ! Sa tchatche marseillaise et "RadioFab" vont me manquer. Merci à Jérôme le kestéritien, pour son dynamisme quotidien (!) et son second degré ;) Merci à Alfons pour sa bonne humeur quotidienne et conseils et remarques avisés. Merci de m'avoir aidé à travailler sur le TT14 malgré ma réputation de "chat noir", pour les discussions scientifiques et ton "sérieux sans se prendre au sérieux" tout germanique ! Merci à Romain pour les joutes verbales amicales concernant Béziers et Perpignan (l'année prochaine c'est le derby USAP-ASBH !) et son savoir faire automobile. Merci à Stephan pour sa bonne humeur, son aide, ses explications sur le TT10 et les (la ?) sorties VTT. Merci à Raphou le maître de la découpe, pour son aide, les discussions, les bonnes parties de rigolade ainsi que les entraînements de kick-boxing et les soirées. Merci à David pour ses recommandations avisées sur les "must see" de la région PACA, sa bonne humeur et ses multiples réparations de fours ! Merci à Sylvain le globe-trotter qui a fait culminer Nexcis à 5895 m ! J'espère qu'on aura l'occasion de se revoir sur une course (Marseille-Cassis ? :)). Enfin un grand merci à tous ceux qui ont fait temporairement partie de l'équipe (Farid et Frantz), les anciens qui comme moi sont partis vers d'autres horizons (Eric, Christian, David B., Audrey, Noémie) sans oublier les stagiaires qui ont chaque année, amené un vent de renouveau dans l'équipe.

Je remercie aussi Andrée pour sa bonne humeur communicative; mes collègues doctorantes Laura (c'est toi la prochaine !) et Lisa (3 ans ça va vite !); Loïc pour ses one-man-shows permanents; Thierry pour son aide; Akila pour sa gentillesse; Alex, Rémi et Caro pour les délires de 16h; Cédric B. pour son incroyable érudition et ses conseils; Cédric V. et ses amis Quasar, Pépito et Agilium; Cyrille le breton exilé; Jérôme S. pour son esprit sportif; Laurence pour m'avoir laissé dérégler encore et encore le Raman; Nadia ma compère Barcelonaise; Nico pour avoir trouvé les mots justes quand il le fallait; Ophélie pour m'avoir laissé squatter le GD; Salva pour humour second-degré; Thomas pour sa rigueur et son expérience; Véronica pour m'avoir permis de participer au projet INDUCIS.

Je tiens aussi à remercier le personnel du Centre de Microélectronique de Provence et plus particulièrement les membres du laboratoire SFL qui m'ont accueilli et m'ont fait partager leur vision

académique d'une thèse. Bien que je ne fus pas souvent présent au labo je m'y suis toujours senti chez moi grâce notamment à la présence de personnes formidables. Un grand merci tout d'abord à Stéphane pour m'avoir accepté au sein de l'équipe et pour ses conseils avisés; à Dominique, Nabil, Claude, Christian, Pierre, Sylvain et Rochdi pour leur soutien et leur bonne humeur; un grand merci à Barbara et à Michelle pour leur aide administrative et leur gentillesse; à Jackey pour m'avoir initié aux DOE et pour avoir pris le temps d'analyser avec moi les résultats. Je tiens à remercier et à féliciter tous les doctorants anciens et nouveaux pour la superbe ambiance qui règne au quotidien dans cette équipe, qui a beaucoup compté lorsque mon moral était au plus bas: merci à Elisabeth, Diego, Gloria, Ahmed & Ahmed, Abdoul, Andrès, Edwin, Alexandre, Sebastian, Afafe, Maria, Medhi, Rezvan ! Je dis "m...." à ceux qui n'ont pas encore soutenu et je souhaite une bonne continuation aux autres ! Je remercie aussi Gracien pour toute l'aide informatique qu'il a pu m'apporter ainsi qu'Etienne pour ses multiples conseils et les visites guidées en conf ;)

Un petit clin d'oeil à tout le groupe matériaux et systèmes solaires de l'IREC qui m'ont accueilli pendant 4 mois dans le cadre du projet INDUCIS. Je remercie Alejandro pour m'avoir intégré rapidement au groupe et au projet, Edgardo pour son aide, Victor pour toutes ses explications sur les techniques de caractérisation et sa gentillesse, Dioulde pour sa bonne humeur et son soutien, sans oublier Andrew, Simon, Moises, Cristina, Juan, Marcel, Mayo, Xavier, Yudania, Alex et Aibing. Muchas gracias !!

Merci à tous mes amis pour leur soutien: les habitués du bentoka Matthieu, Lionel, Guillaume, Riana et Laurent; les biterrois exilés (ou pas) Calta et Greg, profs malgré eux. Une dédicasse spéciale à Alex qui m'a fait le plaisir d'assister à ma soutenance et qui m'a aidé à relâcher la pression à un moment critique (t'as vu ? Tu es dans les remerciements !).

Merci à toute ma famille et à mes proches pour leur soutien et en particulier à ma marraine Nadine et ma cousine Isis qui ont fait le déplacement et ont fait de cette journée un moment inoubliable ! A charge de revanche: on se revoit pour la soutenance d'Isis ;)

Les mots semblent bien dérisoires lorsque vient le moment d'exprimer toute la reconnaissance que j'ai envers ces deux merveilleuses personnes sans qui rien n'aurait été possible. Maman, Papa, merci pour votre amour et votre soutien de tous les instants. C'est grâce à vous que je suis arrivé si loin aujourd'hui. Un gros poutou à ma soeur Anaïs dont je ne pourrais être plus fier et qui me surprend année après année de part son courage et sa force de caractère. Merci à vous trois, vous êtes les piliers de ma vie et je vous dois tout.

Tables des matières

Remerciements.....	3
Tables des matières	7
Liste des figures	11
Liste des tableaux	16
Glossaire	18
Introduction générale.....	19

Chapitre 1 Dispositifs photovoltaïques à base de couches minces CIGS..... 23

1. INTRODUCTION.....	24
2. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE	24
2.1. Absorption de photons par le semi-conducteur	24
2.2. La jonction <i>pn</i>	28
2.3. Migration et collecte des porteurs de charge	30
2.4. Caractérisation électrique des cellules solaires	31
2.4.1. Caractéristique courant/tension	31
2.4.2. Réponse spectrale.....	34
3. LES DIFFERENTES FILIERES PHOTOVOLTAÏQUES	36
3.1. La technologie silicium	36
3.2. La technologie couches minces	37
3.3. Autres filières	38
4. CELLULES SOLAIRES A BASE DE CIGS	38
4.1. Introduction	38
4.2. Le substrat	39
4.3. Le contact arrière.....	40
4.4. L'absorbeur CIGS	40
4.4.1. Propriétés cristallographiques	40
4.4.2. Propriétés optiques	42
4.4.3. Propriétés électroniques	43
4.5. La couche tampon.....	43
4.6. Le contact avant.....	44

Chapitre 2 Procédés d'élaboration d'absorbeur CIGS : technologies et enjeux..... 47

1. PROCÉDES DE FORMATION D'ABSORBEURS CIGS.....	48
1.1. Formation d'absorbeur CIGS par coévaporation.....	48
1.2. Procédé en deux étapes.....	51
1.3. Autres techniques de dépôt d'absorbeur CIGS.....	52
2. RECUITS DE PRECURSEURS ELECTRODEPOSES	53
2.1. Procédé de fabrication étudié	53
2.2. Electrodeposition séquentielle du précurseur	54
2.3. Recuit du précurseur.....	58
2.3.1. Dépôt d'une couche de sélénium par évaporation thermique	58
2.3.2. Four de recuit	59
2.4. Enjeux et problématique.....	64

Chapitre 3 Etude des mécanismes réactionnels lors de l'élaboration d'absorbeur CIGS à partir de précurseurs électrodéposés 67

1. ETAT DE L'ART DES MECANISMES REACTIONNELS.....	68
1.1. Diagrammes de phases	68
1.1.1. Le système Cuivre-Indium	68
1.1.2. Le système Cuivre-Indium-Gallium.....	69
1.1.3. Le système Cuivre-Sélénium.....	70
1.1.4. Le système Indium-sélénium.....	71
1.1.5. Le système gallium-sélénium	72
1.1.6. Composés observables lors de la formation d'absorbeur CIGS.....	73
1.2. Aspect thermodynamique	74
1.3. Mécanismes de formation d'absorbeur CIGS	76
2. SELENISATION DE PRECURSEURS ELECTRODEPOSES	77
2.1. Avant-propos	77
2.2. Système Cu-In	78
2.3. Système Cu-Ga.....	82
2.4. Système Cu-In-Ga	87
2.5. Résumé des réactions de formation.....	91
3. DISCUSSION	92
4. CONCLUSION	96

Chapitre 4 Optimisation de recuits de précurseur métallique électrodéposé 101

1. LES DIFFERENTS TYPES DE RECUIT.....	103
1.1. Recuit de précurseur avec couches de sélénium évaporées.....	103
1.2. Recuit avec injection de vapeurs de sélénium.....	104
1.3. Recuit avec utilisation de couches de sélénium évaporées et injection de vapeurs.....	104
2. OPTIMISATION DU PROCEDE DE SELENISATION.....	106
2.1. Choix des paramètres	106
2.1.1. L'épaisseur des couches électro-déposées « ED ».....	106
2.1.2. Quantité de sodium déposé avant recuit « Na ».....	108
2.1.3. L'épaisseur de la couche de sélénium évaporée « Se »	108
2.1.4. Paramètre de recuit 1 « TT1 »	108
2.1.5. Paramètre de recuit 2 « TT2 »	109
2.2. Déroulement du DOE.....	109
2.3. Analyse du plan d'expérience	111
2.3.1. Tension en circuit ouvert « V_{co} ».....	112
2.3.2. Courant de court-circuit « J_{cc} ».....	113
2.3.3. Facteur de forme « FF »	114
2.3.4. Résistance série « R_s ».....	116
2.3.5. Résistance de court-circuit « R_{sh} ».....	117
2.3.6. Rendement de conversion.....	118
2.4. Modélisation empirique du procédé de sélénisation.....	119
2.5. Discussion et optimisation du procédé de sélénisation	120
2.5.1. Diminution de l'épaisseur de précurseur	121
2.5.2. Ajout de sodium	121
2.5.3. Variation de l'épaisseur de la couche de sélénium.....	122
2.5.4. Diminution du flux de sélénium	125
2.5.5. Augmentation de la température de sélénisation	125
2.6. Bilan de l'optimisation du procédé de sélénisation	125
3. OPTIMISATION DU PROCEDE DE SULFURATION	126
3.1. Choix des paramètres	127
3.1.1. Epaisseur de précurseur « ED ».....	127
3.1.2. Epaisseur de couche de sélénium « Se »	127
3.1.3. Durée de l'étape de sulfuration « Temps ».....	128
3.1.4. Flux de soufre « F_{soufre} »	129
3.1.5. Etape de recuit intermédiaire « Eint »	129
3.2. Déroulement du DOE.....	130
3.3. Impact des paramètres du procédé sur les réponses étudiées	132

3.3.1.	Tension en circuit ouvert « V_{co} ».....	132
3.3.2.	Courant de court-circuit « J_{cc} ».....	133
3.3.3.	Facteur de forme « FF »	135
3.3.4.	Résistance série « R_s ».....	136
3.3.5.	Résistance de court-circuit « R_{sh} ».....	137
3.3.6.	Rendement de conversion.....	138
3.4.	Modélisation du procédé	140
3.5.	Discussion et optimisation du procédé de sulfuration	141
3.5.1.	Diminution de l'épaisseur de précurseur	141
3.5.2.	Variation de l'épaisseur de la couche de sélénium	142
3.5.3.	Ajout d'une étape intermédiaire	144
3.5.4.	Diminution du flux de soufre	144
3.5.5.	Augmentation de la durée de l'étape de sulfuration	144
3.6.	Bilan de l'optimisation du procédé de sulfuration.....	145
 Chapitre 5 Bilans et perspectives.....		149
1.	INCORPORATION ET DIFFUSION DU GALLIUM	150
2.	INCORPORATION DE SELENIUM DANS UN PRECURSEUR CU/IN/GA ELECTRODEPOSE	152
3.	EFFET DU SODIUM	157
4.	INCORPORATION DE SOUFRE DANS UNE COUCHE $Cu(In,Ga)Se_2$ SYNTHETISEE A PARTIR D'UN PRECURSEUR ELECTRODEPOSE.....	159
5.	CONCLUSION	162
 Conclusion générale et perspectives		165
Bibliographie.....		169

Liste des figures

Figure 1-1: ① Spectre de rayonnement du soleil théorique hors atmosphère. ② Spectre de rayonnement du soleil réel hors atmosphère. ③ Spectre de rayonnement du soleil AM2.....	25
Figure 1-2: Schéma explicatif du nombre d'Air Masse.....	25
Figure 1-3: Diagramme d'énergie simplifié d'un semi-conducteur et de l'absorption optique d'un photon.....	26
Figure 1-4: Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie incidente $E = h\nu$ arrivant sur le matériau.....	27
Figure 1-5: Formation d'une jonction pn entre deux semi-conducteurs dopés.....	29
Figure 1-6: Schéma de la génération et de la séparation des paires électrons-trous dans une jonction pn	30
Figure 1-7: Caractéristique IV d'une diode sous illumination.....	31
Figure 1-8: Schéma électrique équivalent à une cellule solaire sous éclaircissement.....	32
Figure 1-9: Courbe J-V d'une cellule solaire sous obscurité et sous illumination ainsi que la courbe de puissance qui en résulte.....	33
Figure 1-10: Impact de la R_p (a) et de la R_s (b) sur la courbe J(V) d'une cellule solaire sous illumination.....	33
Figure 1-11: Mesure QE d'une cellule à base de CIGS et illustration des principales pertes en courant.....	35
Figure 1-12: Comparaison entre les dispositifs photovoltaïques issus de la filière silicium et ceux issus de la filière couches minces.....	37
Figure 1-13: (a) Schéma d'une cellule solaire à base de CIGS. (b) Image MEB en coupe d'une cellule solaire CIGS.....	39
Figure 1-14: Structure cristallographique du composé $Cu(In,Ga)Se_2$	41
Figure 1-15: (a) Diagramme de phase du système Cu-In-Se. (b) Diagramme de phase pseudo-binaire $In_2Se_3-Cu_2Se$ à l'équilibre thermodynamique.....	41
Figure 1-16: Relation entre le paramètre de maille c des principaux composés chalcopyrite et leur gap optique.....	42
Figure 1-17: Spectre de transmission optique de divers composés.....	45
Figure 2-1: Schéma d'un équipement de laboratoire de coévaporation.....	48
Figure 2-2: Température du substrat T_{ss} et flux relatifs des composés déposés par divers procédés de coévaporation.....	50
Figure 2-3: a) Profil de composition élémentaire d'un absorbeur sélénisé pendant 30 min à 450°C puis sulfuré à 550°C pendant 15 min. b) Profil de composition élémentaire d'un absorbeur sélénisé à 450°C pendant 15min puis sulfuré à 550°C pendant 15min.....	52
Figure 2-4: Schéma du procédé de fabrication développé par Nexcis.....	54
Figure 2-5: Photographie de l'équipement d'électrodéposition du précurseur métallique sur substrat de taille 60x120cm ² (ligne pilote Nexcis).....	55

Figure 2-6: Diffractogramme de rayons X d'un précurseur métallique juste après électrodépôt.	56
Figure 2-7: Profil élémentaire d'un précurseur après électrodépôt réalisé par GDOES.	56
Figure 2-8: Diffractogramme de rayons X d'un précurseur avant et après stabilisation par traitement thermique.	57
Figure 2-9: Détails de l'empilement électrodéposé avant et après stabilisation.	57
Figure 2-10: Principe et photographie de l'équipement de dépôt de couches de sélénium par évaporation thermique.	58
Figure 2-11: Photographie de l'équipement VTD	59
Figure 2-12: (a) Photographie du four 15x15. (b) Photographie du suscepteur en graphite pour des échantillons de taille 15x15cm ²	60
Figure 2-13: Schéma de l'enceinte du four 15x15.	60
Figure 2-14: Exemple de profils thermiques employés lors du recuit d'échantillons 15x15cm ²	61
Figure 2-15: Photographie du four de recuit pour substrat 60x120 cm ²	62
Figure 2-16: Schéma de fonctionnement du four de recuit de substrat 60x120 cm ²	62
Figure 2-17: Photographies du four de recuit pour substrat de taille 30x60 cm ²	63
Figure 2-18: Schéma de fonctionnement du four 30x60 lors d'un procédé de recuit standard.	63
Figure 2-19: Profil du gap optique d'un absorbeur CIGS d'une cellule solaire à 20% de rendement de conversion.	64
Figure 3-1: Diagramme de phases du système cuivre-indium.	69
Figure 3-2: Diagramme ternaire du système Cu-In-Ga.	70
Figure 3-3: Diagramme de phases du système cuivre-sélénium.	71
Figure 3-4: Diagramme de phases du système indium-sélénium.	71
Figure 3-5: Diagramme de phases du système gallium-sélénium.	72
Figure 3-6: Domaine d'existence des principaux composés pouvant se former lors de l'élaboration de couches CIGS.	73
Figure 3-7: Diffractogramme DRX d'un échantillon du système Cu-In après électrodépôt.	79
Figure 3-8: Diffractogrammes DRX du système Cu-In après recuit sélénisant à diverses températures.	79
Figure 3-9: Evolution de l'aire relative des pics DRX des phases du système Cu-In en fonction de la température de recuit.	81
Figure 3-10: Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic DRX du plan (112) de la phase CuInSe ₂ en fonction de la température de recuit.	82
Figure 3-11: Diffractogramme d'un échantillon du système Cu-Ga après dépôt de la couche de sélénium par évaporation.	83
Figure 3-12: Diffractogrammes DRX du système Cu-Ga à diverses températures de recuit.	84
Figure 3-13: Evolution de l'aire relative des pics de DRX des phases du système Cu-Ga en fonction de la température du recuit.	85
Figure 3-14: Diffractogrammes DRX des deux échantillons du système Cu-Ga recuits à 550°C.	86
Figure 3-15: Photographie MEB de surface d'échantillon Cu-Ga recuit à 550°C pendant des durées standard et prolongée.	86

Figure 3-16: Profil élémentaire de l'échantillon Cu-Ga recuit à 550°C pendant une durée prolongée.	87
Figure 3-17: Diffractogramme DRX d'un échantillon Cu-In-Ga après électrodépôt.	88
Figure 3-18: Diffractogrammes DRX du système Cu-In-Ga pour diverses températures de recuit.	88
Figure 3-19: Diffractogrammes DRX pour 2θ compris entre 40 et 50° des échantillons du système Cu-In-Ga pour diverses températures de recuit.	89
Figure 3-20: Evolution de l'aire relative des pics de DRX des phases du système Cu-In-Ga en fonction de la température du recuit.	90
Figure 3-21: Schéma résumant les mécanismes de formation lors du recuit d'un empilement de couches Cu-In.	91
Figure 3-22: Schéma résumant les mécanismes de formation lors du recuit d'un empilement de couches Cu-Ga.	92
Figure 3-23: Schéma résumant les mécanismes de formation lors du recuit d'un empilement de couches Cu-In-Ga.	92
Figure 3-24: Position du pic DRX du plan (112) de la phase chalcopyrite en fonction de la durée du recuit à 550°C.	94
Figure 3-25: Evolution du rendement de conversion des cellules en fonction du rapport CGI après recuit.	96
Figure 3-26: Photographies MEB en coupe de couches CIGS présentant a) des "trous" et b) des décollements de la couche CIGS vis à vis de la couche de Mo.	97
Figure 3-27: Efficacité relative des dispositifs photovoltaïques fabriqués à partir du four 15x15 avant et après optimisation.	98
Figure 4-1: Profils élémentaires obtenus par analyse GDOES d'échantillons ayant subi un recuit de types 2 et 3.	105
Figure 4-2: Comparaison des résultats optoélectroniques des trois types de recuit.	106
Figure 4-3: Simulation par SCAPS de l'influence de l'épaisseur d'absorbeur CIGS sur les rendements optoélectroniques.	107
Figure 4-4: Résumé des paramètres étudiés lors de l'optimisation du procédé de sélénisation et leur emplacement dans le procédé de fabrication.	109
Figure 4-5: Impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur la tension circuit ouvert.	112
Figure 4-6: Impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur le courant de court-circuit.	113
Figure 4-7: Impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur le facteur de forme.	115
Figure 4-8: Impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur la résistance série.	116
Figure 4-9: Impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur la résistance shunt.	117
Figure 4-10: Impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur le rendement de conversion.	119
Figure 4-11: Comparaison des résultats expérimentaux et prédits des différentes réponses du DOE.	120
Figure 4-12: Photographies MEB de la surface d'un échantillon synthétisé sans ajout de sodium (a) et avec ajout de sodium (b).	122
Figure 4-13: Diffractogrammes DRX centrés sur le pic du plan (112) du CIGS pour différents rapports Se/ED.	123
Figure 4-14: Photographie MEB d'un absorbeur présentant une diffusion de gallium effective (a) et d'un absorbeur avec une diffusion gallium moindre (b).	124

Figure 4-15: Evolution du V_{co} en fonction du gap optique mesuré par la technique de photoluminescence.	124
Figure 4-16: Evolution du V_{co} et J_{cc} en fonction du taux de gallium détecté par GDOES en surface de la couche CIGS.....	126
Figure 4-17: Influence de la durée de l'étape de sulfuration sur la quantité de soufre incorporée dans l'absorbeur.	128
Figure 4-18: Résumé des paramètres étudiés lors de l'optimisation du procédé de sulfuration	130
Figure 4-19: Impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur la tension en circuit ouvert.....	132
Figure 4-20: Impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur le courant de court circuit.....	134
Figure 4-21: Impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur le facteur de forme.	135
Figure 4-22: Impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur la résistance série R_s	136
Figure 4-23: Impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur la résistance de court-circuit R_{sh}	138
Figure 4-24: Impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur le rendement de conversion.	139
Figure 4-25: Comparaisons des résultats expérimentaux et modélisés des différentes réponses étudiées.	140
Figure 4-26: Résumé des résultats GDOES des échantillons $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ préparés à partir d'épaisseur de précurseur différentes.....	142
Figure 4-27: Diffractogrammes DRX pour 2θ compris entre 25 et 30° . Evolution du pic de diffraction correspondant au plan (112) de la phase CIGS en fonction du rapport Se/ED	143
Figure 5-1: Evolution de la quantité de $MoSe_2$ détectée par DRX en fonction de la température de recuit utilisée.	154
Figure 5-2: Evolution de la R_s et du V_{co} en fonction du ratio Se/CGI.....	155
Figure 5-3: Evolution du FWHM du mode de vibration de la phase CIGS à 173 cm^{-1} en fonction de la quantité de gallium détecté en surface de la couche.....	155
Figure 5-4: Orientation préférentielle de la couche CIGS selon le plan (112) en fonction des rendements de conversion.....	156
Figure 5-5: Photographie MEB du dépôt NaF sur le précurseur électrodéposé standard (a) et après un recuit à 200°C pendant 1h (b).....	158
Figure 5-6: Quantité de sodium dans les échantillons en fonction de la durée du recuit basse température effectué.	158
Figure 5-7: Evolution du V_{co} en fonction de la quantité de sélénium et de soufre déterminée par analyse GDOES de la couche d'absorbeur.	159
Figure 5-8: Photographies MEB en coupe d'absorbeur $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ avec des résistances série standard (a) et dégradée (b).	160
Figure 5-9: Spectres Raman d'absorbeurs $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ en fonction de leur ratio CGI.	161
Figure 5-10: Evolution de l'efficacité, de la R_s et du V_{co} en fonction de l'épaisseur d'empilement utilisée.	162

Liste des tableaux

Tableau 3-1: Propriétés cristallographiques des phases attendues lors de la sélénisation d'un précurseur Cu-In-Ga.....	74
Tableau 3-2: Variation de l'enthalpie de divers systèmes chimiques rencontrés lors de l'élaboration d'absorbeur CIGS.	75
Tableau 3-3: Résultats XRF des échantillons du système Cu-In avant recuit.....	78
Tableau 3-4: Résultats XRF des échantillons du système Cu-Ga avant recuit.....	82
Tableau 3-5: Résultats XRF des échantillons du système Cu-In-Ga avant recuit.....	87
Tableau 4-1: Domaine d'étude du plan d'expérience.....	110
Tableau 4-2: Plan d'expérience généré par le logiciel "JMP10".	111
Tableau 4-3: Coefficients et P-value des paramètres sur le V_{co}	113
Tableau 4-4: Coefficients et P-value des paramètres sur le J_{cc}	114
Tableau 4-5: Coefficients et P-value des paramètres sur le FF.....	115
Tableau 4-6: Coefficients et P-value des paramètres sur le R_s	117
Tableau 4-7: Coefficients et P-value des paramètres sur le R_{shunt}	118
Tableau 4-8: Coefficients et P-value des paramètres sur η	119
Tableau 4-9: Résumé des effets des paramètres et de leurs interactions sur les réponses étudiées lors de l'étape de sélénisation.....	121
Tableau 4-10: Mesures EDX effectuées sur l'échantillon CIGS ayant reçu un dépôt de NaF.	122
Tableau 4-11: Résumé des performances optoélectroniques du procédé de sélénisation avant et après optimisation.....	126
Tableau 4-12: Résultats optoélectroniques des premiers essais de sulfuration.....	127
Tableau 4-13: Domaine d'étude du plan d'expérience concernant l'étape de sulfuration.....	130
Tableau 4-14: Plan d'expérience généré par le logiciel "JMP10" pour l'optimisation du procédé de sulfuration.....	131
Tableau 4-15: Coefficients et P-value des paramètres sur le V_{co}	133
Tableau 4-16: Coefficients et P-value des paramètres sur le J_{cc}	134
Tableau 4-17: Coefficients et P-value des paramètres sur le FF.....	136
Tableau 4-18: Coefficients et P-value des paramètres sur la R_s	137
Tableau 4-19: Coefficients et P-value des paramètres sur la R_{shunt}	138
Tableau 4-20: Coefficients et P-value des paramètres sur l'efficacité.....	139
Tableau 4-21: Résumé des effets des paramètres et de leurs interactions sur les diverses réponses étudiées lors de l'étude de l'étape de sulfuration.....	141
Tableau 4-22: Paramètres de procédé optimum et résultats optoélectroniques obtenus par le modèle empirique.....	146
Tableau 4-23: Meilleurs résultats expérimentaux obtenus lors de l'optimisation de l'étape de sélénisation et de sulfuration.....	146

Tableau 5-1: Performances optoélectroniques de dispositifs préparés avec et sans ajout d'un dépôt de NaF. 158

Glossaire

CIGS : $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$; composé chalcopyrite avec une composition en gallium telle que $0 < x < 1$. Le sélénium peut être substitué par des atomes de soufre en faible quantité avec y généralement compris entre 0 et 0.3.

Cu-In-Ga : empilement de couche élémentaire de cuivre, d'indium et de gallium.

V_{co} : tension en circuit ouvert en V.

J_{cc} : courant de court-circuit en mA.

FF : facteur de forme en %.

R_s : résistance série en ohms/cm².

R_{sh} : résistance de court-circuit en ohms/cm².

η ou **Eff** : rendement de conversion photovoltaïque en %.

GDOES : « Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy » ; technique de spectrométrie de décharge lumineuse.

SEL : « Stacked Elemental Layers » ; précurseur composé d'un empilement de couches métalliques élémentaires avec généralement une couche de sélénium déposée à la surface.

FWHM : « Full Width at Half Maximum » ; largeur à mi-hauteur de pics.

Rapport CGI : rapport de la quantité atomique de cuivre mesurée sur les quantités atomiques d'indium et de gallium mesurées : $\frac{\text{Cu}}{\text{In}+\text{Ga}}$

Rapport GGI : rapport de la quantité atomique de gallium mesurée sur les quantités atomiques d'indium et de gallium mesurées : $\frac{\text{Ga}}{\text{In}+\text{Ga}}$

VTD : « Vapor Transport Deposition » ; technique de dépôt de couches minces par transport de vapeur.

RTP : « Rapid Thermal Processing » ; procédé de traitement thermique rapide constitué de montées en température comprises entre 1°C/s et 100°C/s.

Introduction générale

« Le chauffage est en marche. Maintenant, nous devons agir », tels ont été les propos de Ban Ki-moon, Secrétaire générale des Nations-Unis, au lendemain de la publication d'un rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), en septembre 2013 [1]. Ce rapport [2] affirme que le réchauffement climatique est « sans équivoque » et estime à 95% la probabilité selon laquelle les humains seraient responsables de l'essentiel du réchauffement mondial observé depuis 1950. « La poursuite des émissions de gaz à effet de serre entraînera un réchauffement et des changements à tous les niveaux du système climatique », constate également le rapport du GIEC, ajoutant que l'inversion de cette tendance exigera des réductions substantielles et soutenues d'émission de gaz à effet de serre.

Ce constat alarmant est loin d'être récent. Depuis plusieurs années, la nécessité d'une transition énergétique est indiscutable. Alors que la demande énergétique ne fait qu'augmenter au fil des ans avec notamment une consommation doublée ces quarante dernières années [3], celle-ci se doit d'être satisfaite dans l'avenir par la production d'une énergie propre, sans rejets de gaz à effet de serre ou de contaminants et surtout renouvelable. C'est dans ce contexte bien particulier que de nouvelles sources de production d'énergie dites « alternatives » ont vu le jour et sont devenues la solution incontournable face à cette crise. Contrairement aux énergies fossiles, ces énergies renouvelables ne basent pas leur technologie sur la combustion d'une matière première périssable mais sur des forces et énergies naturellement présentes sur notre planète telles que les énergies éolienne, hydraulique, thermique et solaire ou encore les forces marémotrices.

Il ne fait aucun doute que cette transition vers un monde « sans pétrole » ne pourra s'effectuer que par une association de toutes ces nouvelles sources de production afin de pallier aux forces et faiblesses de chacune. En effet l'énergie géothermique ainsi que l'énergie marémotrice ne sont qu'attractives que localement et dans des conditions bien particulières tandis que l'énergie éolienne est une solution à capacité limitée : il a été calculé que même en exploitation intensive, elle ne pourrait assurer que 10% de la consommation électrique mondiale [4]. La biomasse quant à elle, souffre de problème d'efficacité avec des rendements énergétiques très faibles sans oublier que l'exploitation agricole des terres pour la production de denrées alimentaires reste une priorité. Pour finir, l'hydroélectricité déjà bien implantée à travers le monde, voit son développement freiné par le manque de sites prometteurs. L'exploitation directe du rayonnement solaire par des dispositifs photovoltaïques reste la solution de choix pour une production propre d'électricité à grande échelle. Forte d'un demi-siècle de développement, c'est une technologie déjà bien présente dans notre société. Elle assure l'approvisionnement en électricité des zones les plus reculées et inaccessibles de la planète, améliorant les conditions de vie des habitants ou permettant le fonctionnement d'antenne relais, de station météorologique, mais c'est aussi elle qui depuis des décennies assure l'approvisionnement en énergie des satellites en orbite autour de la Terre ou bien celui des robots d'exploration envoyés sur la lune ou Mars.

Chiffres à l'appui, ce mix énergétique est loin d'être une utopie : l'irradiation solaire annuelle sur l'ensemble de la planète au niveau de la mer représente plus de 5 000 fois l'énergie mondiale consommée en 2003 [5]. Ainsi l'installation de panneaux solaires sur 0.4% de la surface terrestre convertissant

seulement 10% de cette énergie solaire reçue permettrait d'assurer la production d'électricité pour l'ensemble de la population mondiale. Le développement de la technologie photovoltaïque a débuté dans les années 50 avec les premières cellules à base de silicium. Il a fallu attendre deux décennies et les premières crises pétrolières pour voir la technologie prendre son essor et devenir une véritable solution énergétique alternative. Depuis une dizaine d'années et malgré un développement incessant, les coûts de production élevés des modules ne lui permettent pas de rester compétitive. L'utilisation de procédés de dépôt de couches minces a permis l'émergence d'une seconde génération de cellules solaires combinant hautes performances optoélectroniques et faibles coûts de production.

L'intérêt grandissant pour cette nouvelle génération de cellules solaires s'est matérialisé à travers le monde par la création de nombreuses entreprises et notamment en France avec la « start-up » Nexcis, spin-off de l'IRDEP¹. Celle-ci a pour ambition la mise en place d'une ligne de production de modules photovoltaïques issus de la filière CIGS (pour Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium ; éléments constituant le cœur du dispositif) grâce à l'utilisation de procédés de dépôt innovants. Alors que la majorité des cellules CIGS sont synthétisées à partir de procédé coûteux nécessitant l'utilisation de vides poussés, le procédé industriel développé par Nexcis repose sur le recuit atmosphérique d'un précurseur métallique électrodéposé. Ce procédé innovant est dans ce contexte toujours plus compétitif, un défi à la fois scientifique et industriel car il repose sur des techniques et des étapes généralement peu développées. C'est dans ce cadre bien particulier que s'est déroulée cette thèse dont le principal objectif a été l'étude et l'optimisation de recuits de précurseurs électrodéposés pour la synthèse de couches minces CIGS.

En premier lieu, nous établirons un état de l'art de la technologie photovoltaïque en détaillant les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une cellule solaire classique puis nous nous attarderons en détail sur les particularités de la filière CIGS à travers une brève description de chaque couche constituant l'empilement du dispositif. Dans un deuxième chapitre, le procédé industriel étudié sera présenté ainsi que les modes opératoires et équipements utilisés tout au long de ce travail de thèse. Nous en profiterons aussi pour décrire les références sur lesquelles se sont appuyées nos réflexions. La troisième partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude des mécanismes de formation mis en jeu lors de la sélénisation d'un empilement de couches cuivre-indium-gallium électrodéposées. Ces connaissances réactionnelles ont été très utiles par la suite pour expliquer les liens établis entre les paramètres du procédé et les résultats optoélectroniques et structurels obtenus. Le chapitre 4 nous a permis de modéliser empiriquement les étapes de sélénisation et de sulfuration de précurseurs en étudiant l'impact de certains paramètres de notre procédé sur la qualité des couches synthétisées. Des relations entre paramètres du procédé et propriétés des couches ont été établies et ont apporté des perspectives d'optimisation et de réduction des coûts très intéressantes. Finalement, une dernière partie résume les principales problématiques auxquelles nous avons été confrontés au cours de ces trois années ainsi que les principales hypothèses permettant d'appréhender les phénomènes observés. Des solutions et modifications du procédé sont par la suite proposées ainsi que quelques perspectives concernant les futures optimisations du procédé développé dans ce travail.

¹ Institut de Recherche et de Développement de l'Energie Photovoltaïque

Chapitre 1

Dispositifs photovoltaïques à base de couches minces CIGS

1. INTRODUCTION.....	24
2. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE	24
2.1. Absorption de photons par le semi-conducteur	24
2.2. La jonction <i>pn</i>	28
2.3. Migration et collecte des porteurs de charge	30
2.4. Caractérisation électrique des cellules solaires	31
2.4.1. Caractéristique courant/tension	31
2.4.2. Réponse spectrale.....	34
3. LES DIFFERENTES FILIERES PHOTOVOLTAÏQUES	36
3.1. La technologie silicium	36
3.2. La technologie couches minces	37
3.3. Autres filières	38
4. CELLULES SOLAIRES A BASE DE CIGS	38
4.1. Introduction	38
4.2. Le substrat	39
4.3. Le contact arrière.....	40
4.4. L'absorbeur CIGS	40
4.4.1. Propriétés cristallographiques	40
4.4.2. Propriétés optiques	42
4.4.3. Propriétés électroniques	43
4.5. La couche tampon.....	43
4.6. Le contact avant.....	44

1. Introduction

Afin d'appréhender tous les phénomènes étudiés et explicités dans ce travail de thèse, il convient de rappeler tout d'abord les principes fondamentaux mis en jeu lors de la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique. Ce premier chapitre aura pour but de détailler étapes par étapes ce phénomène et de présenter les paramètres majeurs permettant la création d'un photo-courant ainsi que quelques techniques de caractérisation électrique spécifiques aux dispositifs photovoltaïques qui permettent très souvent de faire un parallèle entre les paramètres optoélectroniques et les propriétés du matériau.

Dans une deuxième partie, nous considérerons les différentes filières photovoltaïques et enfin nous nous intéresserons aux cellules solaires en couches minces et en particulier aux dispositifs à base d'absorbeur de type chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ (CIGS). Chaque film constituant le dispositif sera détaillée et l'accent sera mis sur la couche d'absorbeur CIGS, véritable « moteur » de la cellule solaire via un état de l'art de ses propriétés cristallographiques, optiques et électroniques. Une présentation générale des différentes voies de dépôt sera effectuée dans le chapitre 2.

2. La conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été pour la première fois observé par Antoine Becquerel [6] : un courant électrique était généré lorsque deux électrodes immergées dans un fluide étaient exposées à la lumière. Ses travaux présentés en 1839 par son fils Edmond Becquerel ne furent expliqués que bien plus tard par les théories d'Albert Einstein pour lesquelles il obtint le prix Nobel de physique en 1921 [7]. Il faut attendre 1954 pour que l'ère moderne du photovoltaïque démarre : les chercheurs des laboratoires Bell remarquèrent par hasard, qu'en présence de lumière des diodes *pn* généraient un courant. Quelques mois plus tard, ils présentaient des cellules solaires à base de silicium avec des rendements de conversion de l'ordre de 6% [8]. Cette technologie a par la suite été fortement développée pour les applications spatiales et dès 1962 elle équipait les satellites Telstar [9]. Le choc pétrolier des années 70 premièrement puis les considérations environnementales par la suite lui ont permis de mûrir rapidement et de devenir de nos jours une solution énergétique viable.

La conversion photovoltaïque repose sur trois grandes étapes que nous allons développer dans les parties suivantes : l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur, la génération d'une paire électron-trou et la séparation de ces porteurs de charge au niveau de la jonction *pn* et enfin la migration et collecte de ces charges par les électrodes du dispositif.

2.1. Absorption de photons par le semi-conducteur

L'énergie rayonnée par l'astre solaire est la conséquence de sa très haute température qui lui permet, par des réactions nucléaires de fusion, de transformer par seconde environ 6 millions de tonnes de sa masse en rayonnement énergétique [10]. Ce flux d'énergie parvient jusqu'à la surface de la Terre sous forme de rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ comprise entre 0.2 μm et 4 μm . La portion de spectre

qui est généralement exploitée par les dispositifs photovoltaïques est située entre 0.4 μm et 0.8 μm (spectre visible). En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire est atténué par des phénomènes d'absorption (gaz, poussières...) et de diffusion (molécules, aérosols...) comme illustré sur la Figure 1-1 d'après [11][12][13].

Ainsi le rayonnement global au sol est fonction de la composition et de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux au cours de la journée c'est-à-dire de la position relative du soleil par rapport au sol. Lors de la caractérisation de dispositifs photovoltaïques, on utilise un spectre solaire standard AM 1.5G dont la puissance lumineuse totale est normalisée à 1000 W/m² (comparée à 1353 W/m² pour un rayonnement hors atmosphère terrestre [14]), le terme « 1.5 » désigne un soleil situé à un angle h de 48.2° par rapport au zénith, représenté sur la Figure 1-2, le suffixe « G » (Global) indiquant que le spectre intègre la lumière directe et diffuse. La conversion de ce rayonnement en énergie électrique repose sur l'absorption de celui-ci par un matériau photovoltaïque, un matériau semi-conducteur.

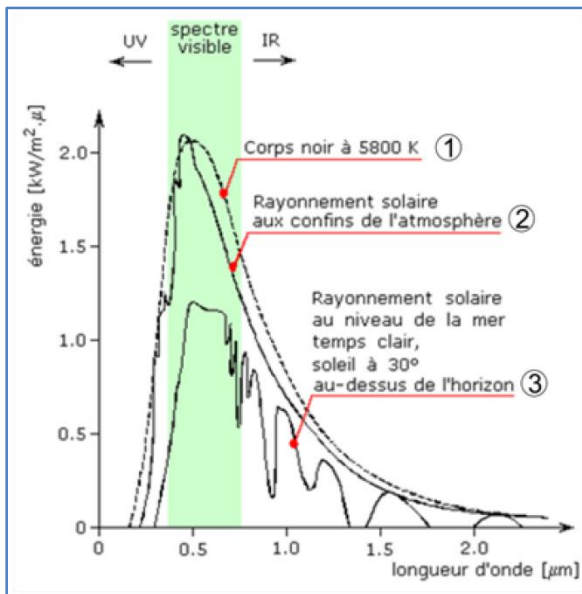


Figure 1-1: ① Spectre de rayonnement du soleil théorique hors atmosphère. ② Spectre de rayonnement du soleil réel hors atmosphère. ③ Spectre de rayonnement du soleil AM2.

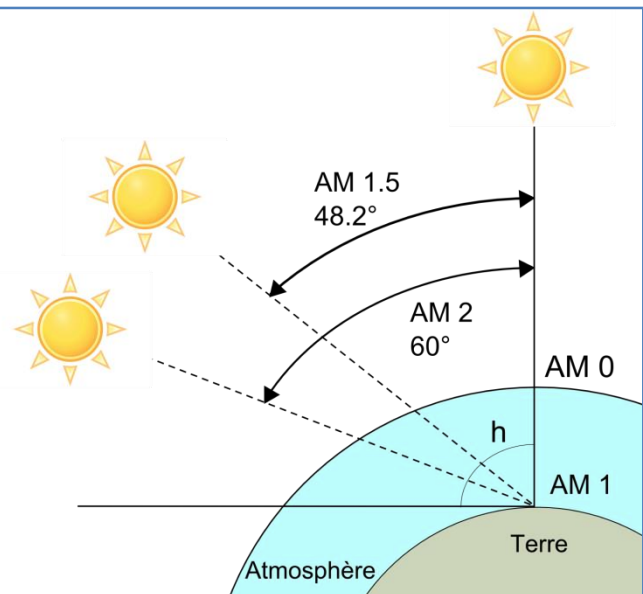


Figure 1-2: Schéma explicatif du nombre d'Air Masse.

Un solide cristallin est constitué d'atomes disposés selon une structure bien ordonnée et périodique. Les électrons d'un atome isolé occupent des niveaux d'énergie discrets. Lors de la formation d'un solide, par suite des interactions avec les autres atomes, ces niveaux discrets s'élargissent et les électrons des atomes occupent des bandes d'énergie permises séparées par des bandes d'énergies interdites. La répartition des électrons dans les différents niveaux obéit aux lois de la thermodynamique statistique de Fermi-Dirac. A $T = 0 \text{ K}$, seuls sont peuplés les niveaux de plus basse énergie et le niveau statistique de plus haute énergie (E_{Fermi}) est appelé niveau de Fermi. Si E_v est l'énergie maximale de la première bande d'énergie autorisée, bande de valence (BV) et E_c l'énergie minimale de la seconde bande d'énergie permise, bande de conduction (BC), la largeur de la bande interdite E_g du matériau est définie par :

$$E_g = E_c - E_v \quad \text{Eq. 1-1}$$

Chaque matériau est caractérisé par cette longueur de bande interdite (gap) exprimée en eV dont la valeur détermine sa nature:

- $E_g \geq 5 \text{ eV} \rightarrow$ matériau isolant
- $E_g \approx 1 \text{ eV} \rightarrow$ matériau semi-conducteur
- $E_g < 0.1 \text{ eV} \rightarrow$ matériau conducteur (métal)

On va donc s'intéresser à l'interaction rayonnement solaire – semi-conducteur et on va parler d'absorption optique lorsque l'énergie reçue par le semi-conducteur est supérieure à son gap, c'est-à-dire lorsque l'énergie des photons incidents E_{photon} est telle que :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g \quad \text{Eq. 1-2}$$

avec h constante de Planck, ν fréquence du photon, c célérité de la lumière, λ longueur d'onde. Dans ce cas, il y a génération d'une paire électron-trou avec la transition d'un électron de la BV vers la BC et la création d'un trou dans la BV comme illustré sur la Figure 1-3. Le surplus d'énergie entraînera un phénomène de thermalisation qui permettra au porteur de charge excité de relaxer cette énergie excédentaire pour revenir au niveau de E_c via une émission de phonons. Macroscopiquement, cela se traduit par un échauffement du matériau.

Un matériau est intéressant pour le domaine photovoltaïque s'il possède un gap tel que le maximum de rayonnement solaire puisse être absorbé. Pour quantifier ce gap, le plus simple est de déterminer expérimentalement le seuil d'absorption optique [15].

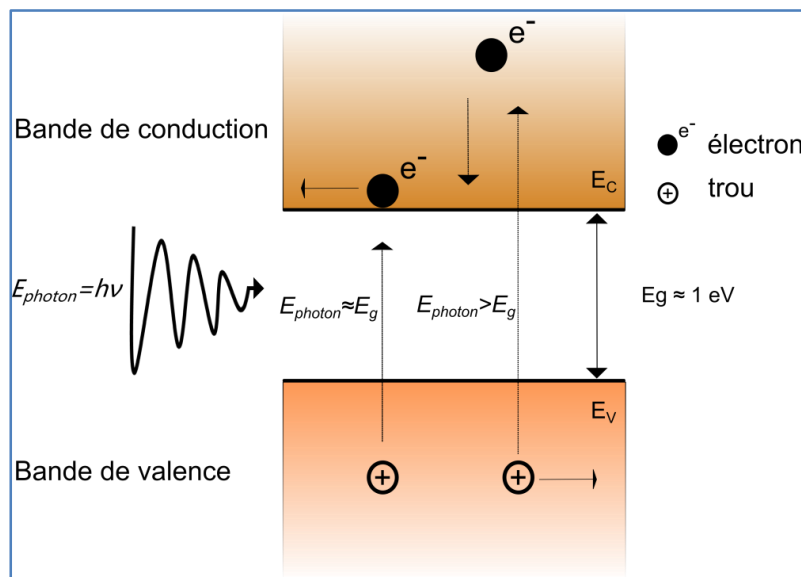


Figure 1-3: Diagramme d'énergie simplifié d'un semi-conducteur et de l'absorption optique d'un photon.

La Figure 1-4 présente la variation du coefficient d'absorption optique $\alpha(\lambda)$ des principaux matériaux photovoltaïques en fonction de l'énergie incidente $h\nu$ d'après [16]. L'absorption est quasi nulle jusqu'à un certain seuil énergétique correspondant au gap du matériau puis augmente dès que l'énergie du photon incident le dépasse. On peut constater qu'il existe deux types de semi-conducteurs :

- des semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium amorphe (*a-Si*) ou cristallin (*x-Si*) qui ont une probabilité d'absorption faible (car elle nécessite l'intervention d'un phonon en plus du photon incident pour compenser le décalage entre le sommet de la BV et le minimum de la BC) ce qui se traduit par une évolution de $\alpha(\lambda)$ très lente lorsque λ augmente.
- des semi-conducteurs à gap direct tels que le CuInSe₂ ou le GaAs, les deux extrema des bandes sont alignés, engendrant une forte probabilité d'absorption. Ainsi dès que l'énergie reçue dépasse leur valeur de seuil, leur coefficient d'absorption augmente très fortement.

Le coefficient d'absorption est facilement relié au flux lumineux $\phi(x)$ à une profondeur x par la relation suivante :

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad \text{Eq. 1-3}$$

avec ϕ_0 flux lumineux arrivant à la surface du matériau. Plus le coefficient d'absorption sera élevé, plus l'épaisseur de matériau nécessaire pour absorber un photon incident est réduite. Ainsi l'épaisseur de matériau nécessaire pour absorber tout le spectre solaire sera moindre pour les semi-conducteurs à gap direct (typiquement 1 à 2 μm de CuInSe₂) que pour les semi-conducteurs à gap indirect (100 μm pour le Si).

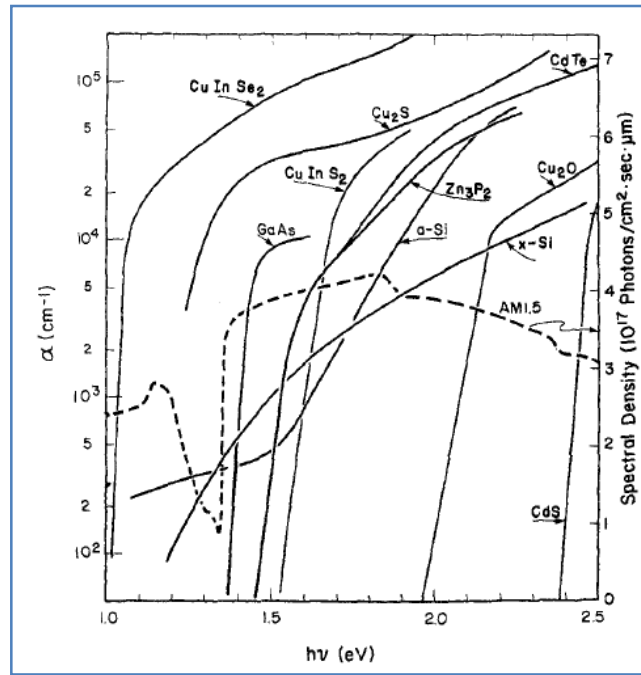


Figure 1-4: Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie incidente $E = h\nu$ arrivant sur le matériau.

Afin de maximiser le flux incident, il ne faut pas oublier de prendre en compte les effets de réflexion. A titre d'exemple [17], dans un dispositif photovoltaïque standard à base de CIGS ils peuvent engendrer jusqu'à 4.1 mA/cm² de pertes. Pour pallier à ce problème des couches antireflets sont déposées à la surface du dispositif : avec une couche de 100 nm de MgF₂ évaporée sur le dispositif, les pertes optiques sont réduites à 2.3 mA/cm². Des surfaces texturées par décapage chimique de certaines couches peuvent aussi diminuer ces pertes [18].

2.2. La jonction pn

L'origine d'un photo-courant est le résultat de la génération de paires électron-trou dans un matériau semi-conducteur via l'absorption de photons. Ces paires vont tendre vers leur point d'équilibre et vont alors chercher à se recombiner. Pour éviter cela et obtenir un courant photo-généré exploitable, une séparation des charges est nécessaire. C'est le rôle de la jonction pn , véritable « moteur » de la cellule solaire, et de son champ électrique.

Toutes les cellules solaires inorganiques sont en réalité l'association de deux semi-conducteurs : l'un dit de type n , l'autre dit de type p et c'est l'association de ces deux matériaux qui forme une jonction pn . Un semi-conducteur est dopé p lorsque les porteurs de charge majoritaires sont les trous, ce qui se traduit par l'introduction de niveaux d'énergie appelés niveaux accepteurs à proximité de la BV et le déplacement du niveau de Fermi en direction de la BV. Dans le cas d'un semi-conducteur dopé n , les porteurs de charge majoritaires sont les électrons et des niveaux donneurs sont introduits à proximité de la BC tandis que le niveau de Fermi est déplacé vers cette dernière.

Lors de la mise en contact des deux semi-conducteurs, s'ils sont issus du même matériau la jonction créée est appelée homojonction (cellules solaires à base de silicium) sinon on parle d'hétérojonction (cellules solaires à base de CIGS).

Lorsqu'on assemble les deux régions de dopage différent, la différence de concentration entre les porteurs de charge des régions p de concentration N_a et n de concentration N_d va induire la circulation d'un courant de diffusion tendant à équilibrer localement la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Les trous de la région p vont diffuser vers la région n en laissant derrière eux des atomes ionisés, constituant autant de charges négatives fixes. Il en est de même pour les électrons de la région n , diffusant vers la région p et laissant derrière eux des charges fixes positives. Au niveau de la jonction, il apparaît alors une zone contenant des charges fixes négatives et positives : la zone de charge d'espace ZCE ou zone de déplétion. Le champ électrique résultant au sein de cette dernière va s'opposer à la diffusion des porteurs de charge décrite précédemment, instaurant ainsi un état d'équilibre. Les niveaux de Fermi des deux zones s'égalisent, ce qui provoque une courbure du diagramme de bandes, introduisant une barrière de potentiel qV_e à l'interface comme illustré sur la Figure 1-5.

La Figure 1-6 représente une jonction pn d'une cellule solaire avec la circulation des porteurs de charge sous illumination (traits pleins) et sous obscurité (traits pointillés). Au niveau de la ZCE, les nouveaux porteurs issus de l'absorption de photon, sont immédiatement séparés par le champ électrique E créant ainsi un courant photogénéré de signe opposé au courant de diffusion.

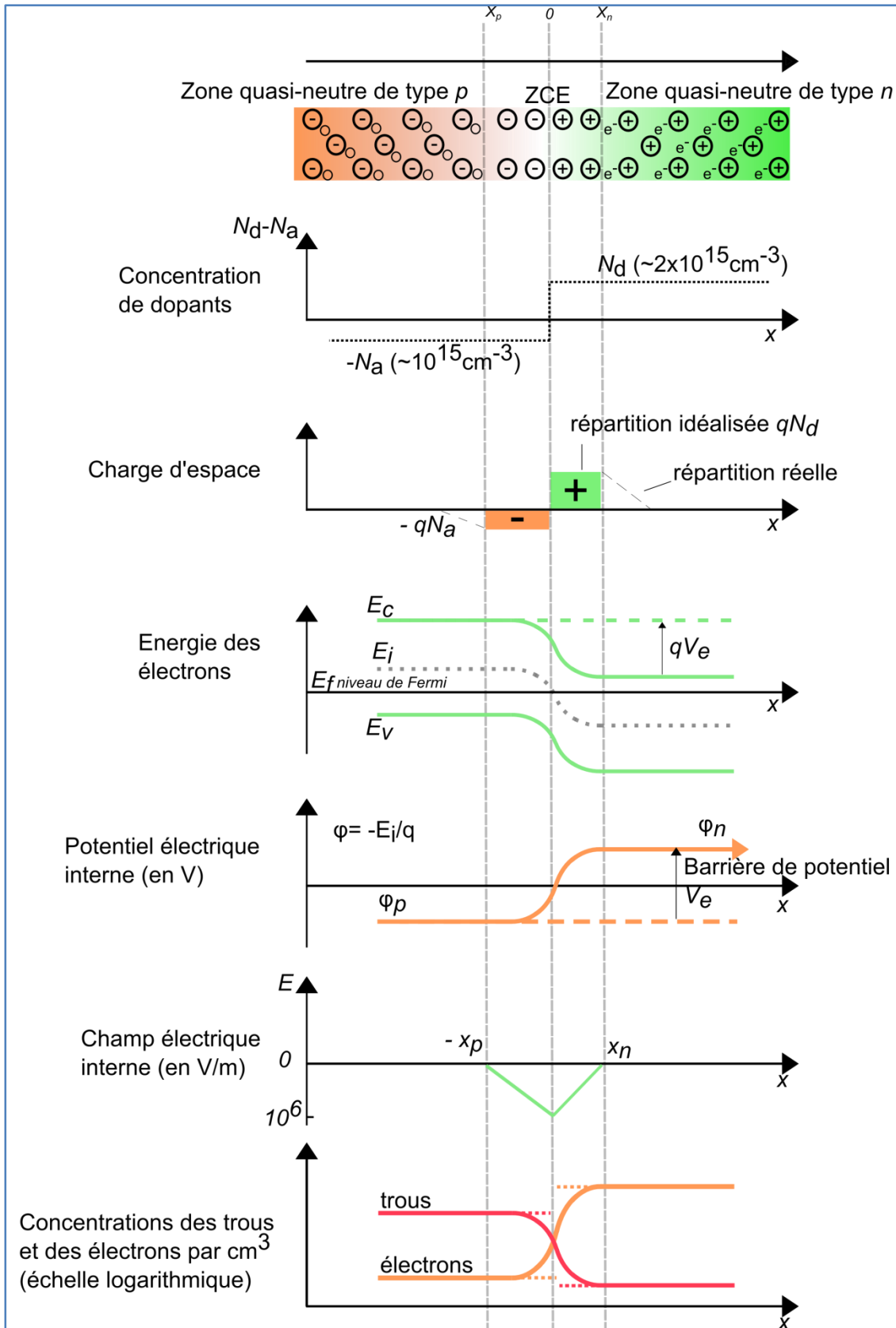


Figure 1-5: Formation d'une jonction pn entre deux semi-conducteurs dopés.

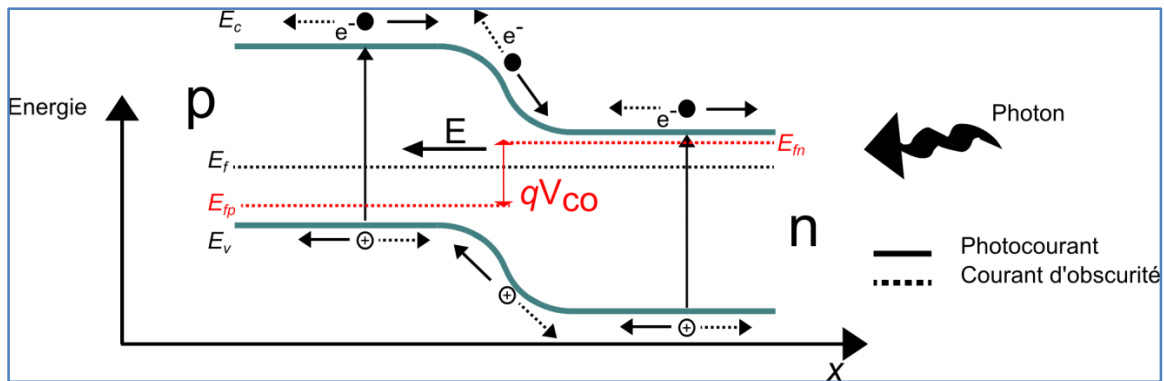


Figure 1-6: Schéma de la génération et de la séparation des paires électrons-trous dans une jonction pn . E_f , E_v et E_c sont respectivement les énergies du niveau de Fermi à l'équilibre thermodynamique, de la bande de valence et de la bande de conduction. E_{fp} et E_{fn} sont les énergies de Fermi des semi-conducteurs respectivement du type p et du type n . Le V_{co} est la tension en circuit ouvert égale à la différence des niveaux de Fermi $E_{fp} - E_{fn}$, rapportée à la charge coulombienne q .

2.3. Migration et collecte des porteurs de charge

La majorité du courant collecté provient de la séparation des paires électrons-trous créées dans la ZCE, zone d'épaisseur relativement faible (100-300 nm). Cependant, des paires peuvent aussi être générées en dehors de cette zone. Elles vont alors diffuser pendant une durée τ , appelée durée de vie des porteurs de charge, avant de se recombiner. La longueur parcourue par ces paires est appelée longueur de diffusion L_n . Ces porteurs de charge peuvent alors participer à la création d'un courant photogénéré si leur τ et L_n sont assez grandes pour qu'ils atteignent la ZCE avant leur recombinaison. Il en résulte que l'épaisseur des absorbeurs des cellules solaires est souvent proche ou inférieure à la longueur de diffusion de leurs porteurs. Pour les meilleures cellules solaires à base de CIGS, la durée de vie des porteurs de charge a été estimée à 10 – 250 ns par des mesures de photocourant transitoire [19] et de photoluminescence résolue en temps [20]. A titre de comparaison dans le cas de cellules solaires à base de silicium, τ est généralement de l'ordre de 0.1 μ s [21].

Une fois les porteurs de charge séparés, il faut faciliter leur migration et leur collecte dans le dispositif photovoltaïque (PV) jusqu'aux électrodes de collecte. Pour ce faire, un contact ohmique est recherché entre les semi-conducteurs de la jonction pn et les électrodes métalliques.

Le contact ohmique entre le semi-conducteur de type p et l'électrode arrière est réalisé lorsque le travail de sortie de celui-ci ψ_p est inférieur à celui du métal ψ_m . Lorsque le contact est réalisé, les électrons de la bande de valence du semi-conducteur diffusent dans le métal jusqu'à l'égalisation des niveaux de Fermi. Une zone enrichie en porteurs majoritaires (trous) se crée dans le semi-conducteur près de l'interface avec le métal. Elle joue le rôle de réservoir de charges pour la conduction dans le matériau. De ce fait, le semi-conducteur se charge positivement et le métal quant à lui se charge négativement. En raison de la mobilité des charges, cette zone reste de faible épaisseur et aucune barrière de potentiel entre le semi-conducteur et le métal ne peut se former. Il en résulte le passage du courant dans les deux sens sans aucune préférence de direction.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n , le contact avec un métal peut créer un contact ohmique lorsque son travail de sortie ψ_n est supérieur au travail de sortie du métal ψ_m . De ce fait, les électrons diffusent plutôt

du métal vers le semi-conducteur afin d'aligner les niveaux de Fermi des deux matériaux. Le courant à travers ce contact obéit ainsi à la loi d'Ohm pour une large gamme de tensions appliquées.

2.4. Caractérisation électrique des cellules solaires

2.4.1. Caractéristique courant/tension

Afin d'évaluer la qualité d'une cellule solaire, la caractérisation en courant-tension (I-V) du dispositif, sous illumination ou non, est indispensable. Elle permet d'étudier la densité de courant débitée par la cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes.

Lorsque la jonction est polarisée en direct, la barrière de potentiel diminue jusqu'à une valeur où les électrons peuvent transiter entre les bandes d'énergie. Lorsque la jonction est polarisée en inverse, la barrière de potentiel augmente et inhibe le passage des électrons. La caractéristique courant-tension d'une jonction p-n à l'obscurité est donc celle d'une diode.

Sous obscurité, la caractéristique courant-tension d'une diode idéale est régie par l'équation de Shockley :

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. 1-4}$$

où I_0 est le courant de saturation, n le facteur d'idéalité, k est la constante de Boltzmann, V la tension, T la température absolue et q la charge de l'électron.

Sous illumination, un photocourant I_{ph} s'opposant au courant d'obscurité est généré.

La courbe I-V représentée sur la Figure 1-7 est donc la superposition de la courbe I-V de la cellule solaire dans le noir avec celle du courant photogénéré [22] et peut être décrite par :

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad \text{Eq. 1-5}$$

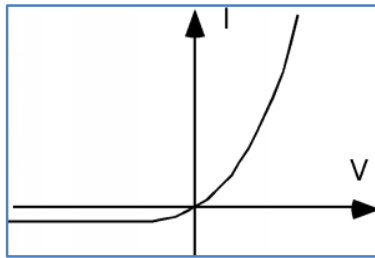


Figure 1-7: Caractéristique IV d'une diode sous illumination.

La caractérisation électrique d'un dispositif photovoltaïque est possible grâce à la modélisation complète de la cellule en circuit électrique comme représenté sur la Figure 1-8 : une diode, représentant la jonction pn, est branchée aux bornes d'une source de courant délivrant une densité de courant J_{ph} , représentant l'énergie apportée par les photons arrivant sur la cellule. Afin de prendre en compte les chutes de tension et les courants de fuite au sein du dispositif, on rajoute respectivement une résistance série R_s et une résistance parallèle R_p appelée aussi R_{sh} .

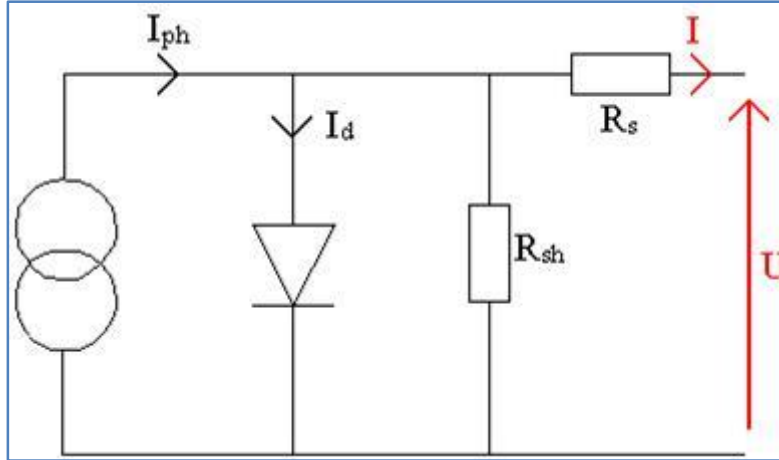


Figure 1-8: Schéma électrique équivalent à une cellule solaire sous éclairement.

Le courant I est en général rapporté à la surface de la cellule qui est illuminée: on parle alors de densité de courant J , exprimée en mA.cm^{-2} . On définit la caractéristique J-V d'un dispositif photovoltaïque en combinant la caractéristique d'une diode sous illumination (Eq. 1-5) avec les résistances rajoutées:

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{q(V-R_s J(V))}{A k T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s J(V)}{R_p} - J_{ph} \quad \text{Eq. 1-6}$$

avec J_{ph} la densité de courant photogénéré, A le facteur d'idéalité de la diode qui est de l'ordre de 1.5 pour des dispositifs à base de CIGS [23] et J_0 la densité de courant de saturation de la diode décrite par :

$$J_0 = J_{00} e^{\frac{E_a}{A k T}} \quad \text{Eq. 1-7}$$

Dans cette dernière équation, J_{00} est un préfacteur et E_a est l'énergie d'activation de la diode. La valeur de cette dernière donne des informations intéressantes quant à la voie de recombinaison majoritaire. Une valeur proche de celle du gap de l'absorbeur indique que les recombinaisons ont majoritairement lieu au sein du volume (Zone Quasi Neutre et Zone de Charge d'Espace) [24]. Dans le cas de recombinaisons majoritaires au niveau de l'interface, l'énergie d'activation est environ égale à la barrière de recombinaison interfaciale.

La Figure 1-9 présente les caractéristiques J-V d'une cellule réelle sous obscurité et sous illumination simulée par le logiciel de simulation SCAPS [25]. La puissance débitée par le dispositif en fonction de l'énergie reçue est aussi tracée. Le maximum de puissance P_m est obtenu pour une tension V_m et une densité de courant J_m maximales. Maximiser la puissance du dispositif revient à augmenter à la fois J_m et V_m , c'est-à-dire à augmenter le facteur d'idéalité de la diode.

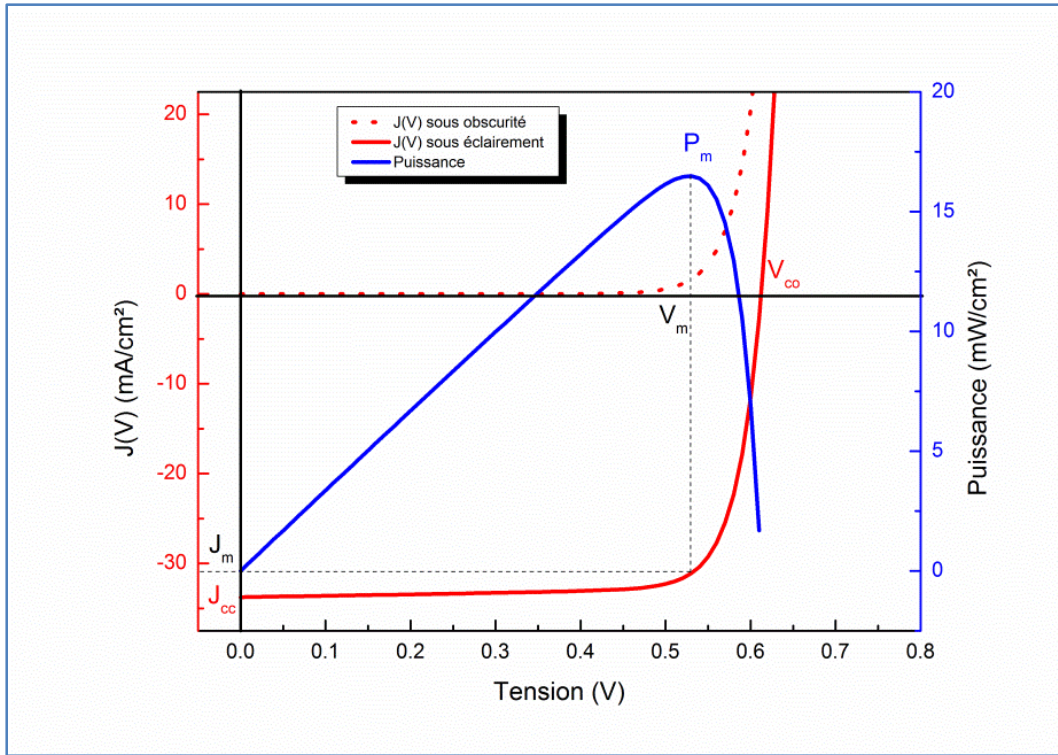


Figure 1-9: Courbe J-V d'une cellule solaire sous obscurité et sous illumination ainsi que la courbe de puissance qui en résulte (simulation par SCAPS).

L'impact de la résistance en série ou parallèle est illustré sur la Figure 1-10 : trop de courant de fuite et/ou des pertes résistives au niveau des matériaux composant la diode et les contacts diminuent fortement le facteur d'idéalité de la diode et donc les rendements optoélectroniques.

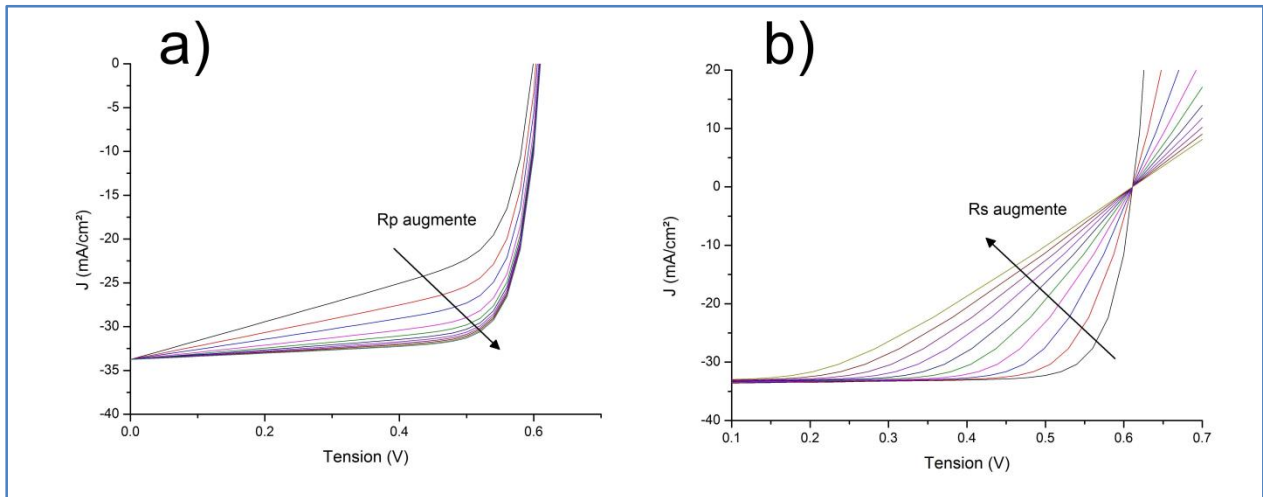


Figure 1-10: Impact de la R_p (a) et de la R_s (b) sur la courbe J(V) d'une cellule solaire sous illumination (simulation par SCAPS)

La caractéristique J-V permet de calculer le rendement de conversion η de la cellule solaire, qui est le rapport entre la puissance électrique maximale produite P_m (en valeur absolue) et la puissance incidente reçue par la cellule P_{inc} .

$$\eta = \frac{|P_m|}{P_{inc}} \quad \text{Eq. 1-8}$$

On a vu que J_m et V_m sont la densité de courant et la tension au point de puissance maximale. J_{cc} est la valeur absolue de la densité de courant de court-circuit et V_{co} la tension de circuit ouvert de la cellule solaire (Figure 1-9). A partir de ces valeurs, on définit le facteur de forme de la cellule solaire FF comme étant :

$$FF = \frac{P_m}{V_{co}J_{cc}} = \frac{V_m J_m}{V_{co}J_{cc}} \quad \text{Eq. 1-9}$$

Le FF représente l'écart entre la diode réelle et une diode idéale sans effets résistifs.

On peut alors exprimer le rendement de conversion photovoltaïque η ainsi :

$$\eta = \frac{V_{co}J_{cc}FF}{P_{inc}} \quad \text{Eq. 1-10}$$

2.4.2. Réponse spectrale

Une deuxième technique très souvent utilisée lors de la caractérisation électrique de dispositifs photovoltaïques est la réponse spectrale. Elle correspond à la mesure du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde. Le rendement quantique (QE pour « quantum efficiency ») décrit la part des photons incidents contribuant au photocourant [26] :

$$QE(\lambda) = \frac{j_{ph}(\lambda)}{q\phi_0(\lambda)} \quad \text{Eq. 1-11}$$

où $j_{ph}(\lambda)$ est le photocourant à la longueur d'onde λ , q la charge d'un électron, $\phi_0(\lambda)$ le flux de photons incident par unité de surface. Le flux de photons est défini par l'expression :

$$\phi_0(\lambda) = I_0(\lambda) \frac{\lambda}{hc} \quad \text{Eq. 1-12}$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse incidente, h la constante de Planck, et c la vitesse de la lumière.

Une fraction des photons incidents est absorbée, puis elle génère des paires électrons-trous qui sont ensuite collectées par la jonction pn . Ainsi le photocourant obtenu est dépendant des propriétés optiques et électroniques des couches constituant le dispositif et on peut le décrire par la relation suivante pour une cellule en couches minces de type CIGS:

$$j_{ph}(\lambda) = q[1 - R(\lambda)].T_1(\lambda).T_2(\lambda) \int_0^d G(x)\eta_c(x)dx \quad \text{Eq. 1-13}$$

avec d l'épaisseur de l'absorbeur, $R(\lambda)$ le coefficient de réflexion, $T_{1/2}(\lambda)$ le taux de transmission par les couches fenêtres 1 et 2, $G(x)$ le taux de génération de paires électrons-trous et $\eta_c(x)$ le rendement de collecte de ces porteurs à une distance x de l'hétérojonction.

On distingue le rendement quantique externe, qui est mesuré, du rendement quantique interne qui ne prend pas en compte les processus de pertes (réflexions, absorptions).

La mesure QE permet donc d'établir l'origine des pertes en courant d'un dispositif photovoltaïque qu'elles soient optiques ou électroniques. La Figure 1-11 résume les pertes généralement recensées pour une cellule à base de CIGS.

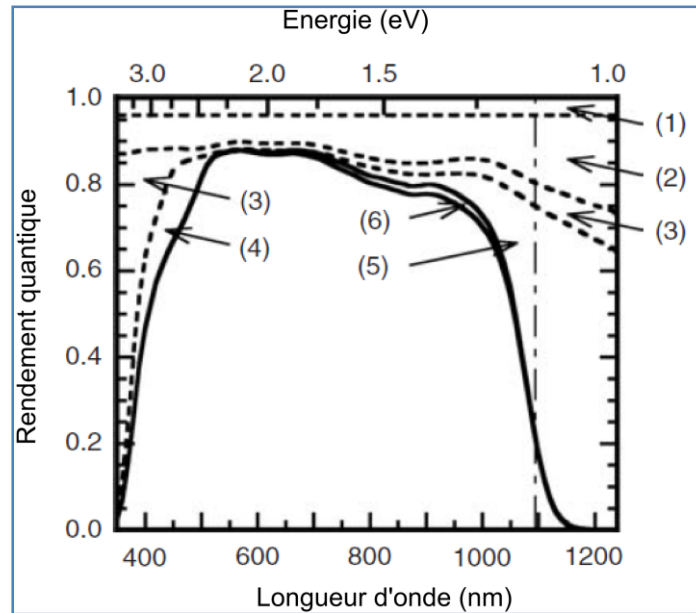


Figure 1-11: Mesure QE d'une cellule à base de CIGS et illustration des principales pertes en courant

Sont représentées en pointillés les courbes de rendement quantique pour des dispositifs idéaux et en trait plein la courbe réelle de rendement quantique d'une cellule CIGS. Les pertes représentées par les zones sous les courbes, peuvent être dues à plusieurs facteurs :

- (1) Couverture de la surface du dispositif par une grille de collecte qui conduit à un ombrage des cellules
- (2) La réflexion du rayonnement solaire en face avant du dispositif photovoltaïque. Sur des cellules à haut rendement ce problème est minimisé par l'ajout de couches antireflets.
- (3) L'absorption de la couche fenêtre 1. L'absorption est d'environ 1 à 3% pour les longueurs d'ondes du visible, mais est accrue pour la région du proche infra-rouge ($\lambda > 900$ nm) et pour des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm c'est-à-dire proche du band gap du matériau utilisé.
- (4) L'absorption de la couche fenêtre 2 qui devient marquante pour des longueurs d'ondes en-dessous de 520 nm (le band gap du matériau utilisé est de l'ordre de 2.42 eV). Les pertes sur la courbe de rendement quantique pour λ inférieur à 500 nm sont proportionnelles à l'épaisseur de la couche. En

effet, les paires électrons-trous générées dans ce matériau ne sont pas collectées. Sur la Figure 1-11, la couche étudiée a une épaisseur de l'ordre de 30 nm. Dans la pratique les couches utilisées sont plus épaisses afin d'assurer la formation d'une jonction *pn* de qualité et les pertes via l'absorption sont alors plus importantes.

- (5) Une absorption incomplète de la couche de CIGS. Le gradient du band gap, dû au gradient de gallium dans l'absorbeur (voir *Chap2.1.2.*), a aussi un effet sur la pente de la courbe d'efficacité quantique pour des longueurs d'ondes élevées.
- (6) Une collecte incomplète des porteurs de charge photogénérés dans le CIGS.

3. Les différentes filières photovoltaïques

De nos jours, 90% du marché photovoltaïque est détenu par des cellules solaires à base de silicium et il en sera sûrement de même pour les prochaines années mais il existe en réalité plusieurs générations de cellules solaires bien distinctes.

3.1. La technologie silicium

La technologie à base de silicium (Si) s'est fortement développée dès les années 50 en profitant notamment du savoir-faire, des connaissances et de la maîtrise des procédés industriels issus du monde de la microélectronique. Cependant, bien que l'approvisionnement en matière première pour cette filière soit quasiment illimité, les procédés de fabrication et de purification du silicium, qui ont lieu sous un vide très poussé et à haute température, sont énergétiquement très coûteux. Il en résulte des panneaux photovoltaïques chers à l'achat et à l'entretien. A l'échelle de la recherche, un rendement de conversion record de l'ordre de 25% a été obtenu sur une surface de l'ordre du centimètre carré en 2008 par l'équipe du Professeur Green de l'University of New South Wales [27] tandis que l'efficacité record d'un module de surface supérieure à 0.5 m² est de l'ordre de 21.5% [28].

A l'heure actuelle, cette technologie est sur le point d'atteindre son maximum en termes de réduction des coûts de production et afin d'assouvir des besoins énergétiques toujours plus grands, de nouvelles technologies se doivent de prendre la relève et d'assurer la transition vers un monde sans pétrole. C'est le cas de la filière couches minces qui permet de réduire considérablement la quantité de matière nécessaire pour la conception du dispositif comme illustré sur la Figure 1-12.

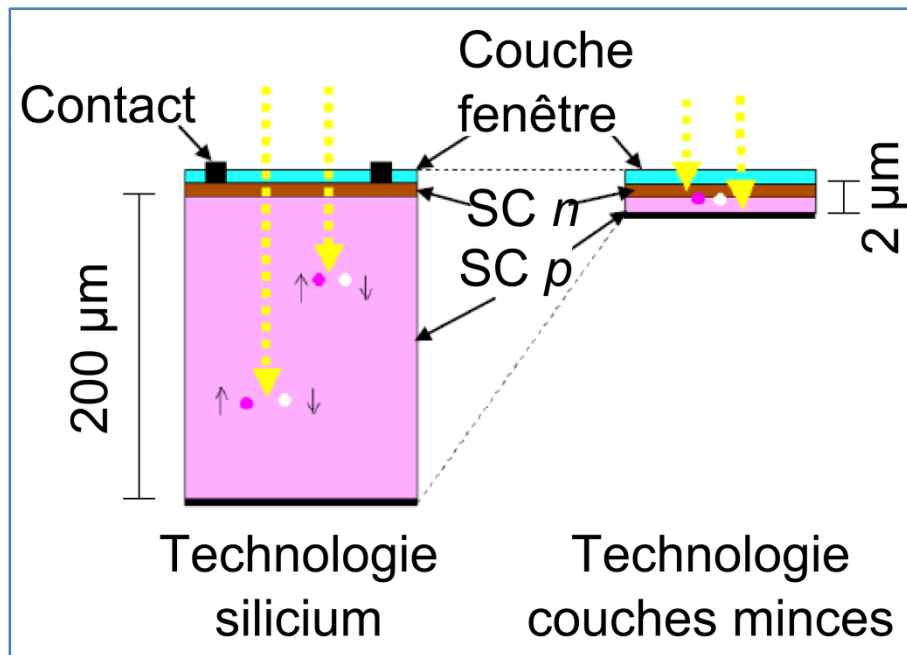


Figure 1-12: Comparaison entre les dispositifs photovoltaïques issus de la filière silicium et ceux issus de la filière couches minces.

3.2. La technologie couches minces

La technologie en couches minces, que l'on appelle souvent la seconde génération de cellules solaires, se présente comme une solution viable. Cette technologie possède en effet plusieurs avantages industriels :

- la réduction de la quantité de matière première utile à la fabrication des cellules solaires. Ceci est lié à l'utilisation de matériaux à fort coefficient d'absorption permettant la réalisation d'absorbeur en couche mince d'épaisseur inférieure ou égale à $2\ \mu\text{m}$ ($200\ \mu\text{m}$ pour le silicium cristallin massif) tout en conservant une absorption du rayonnement solaire équivalent. On évite aussi les pertes par étapes de sciage, procédé indispensable pour les technologies à base de silicium,
- la possibilité de réaliser des modules photovoltaïques directement sur de grandes surfaces (jusqu'à $1\ \text{m}^2$) de substrat à faible coût comme le verre à vitre, l'acier ou les polymères,
- l'utilisation de techniques d'élaboration qui requièrent des pressions de vide beaucoup moins poussées que pour la technologie silicium.

De nombreux matériaux semi-conducteurs en couches minces ont été étudiés et testés mais seulement quatre technologies se sont révélées assez robustes et viables pour une production industrielle à grande échelle :

- le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)
- les hétérojonctions à base de CdS/Cu₂S
- les hétérojonctions à base de CdS/CdTe
- les hétérojonctions à base de CdS/CIGS

L'hétérojonction CdS/Cu₂S a été arrêtée dans les années 80 suite à des problèmes de stabilité. Depuis quelques années la technologie CdS/CdTe rencontre quant à elle, de nombreuses réticences de par la toxicité du Cadmium et du Tellure. Malgré tout, cette technologie possède un des plus grands potentiels pour une production à bas coûts de cellules solaires à haut rendement : des records d'efficacité sur cellule et sur module de l'ordre de 19% [29] et 16.1% [30] respectivement ont été réalisés. La dernière technologie à base de matériau de type chalcopyrite (CIGS), affiche des rendements de conversion comparables à la technologie silicium (cellule de laboratoire avec une efficacité record de plus de 20% [31]) et est relativement facile à produire à grande échelle.

3.3. Autres filières

Il existe cependant, d'autres générations de cellules solaires :

- les cellules solaires à puits quantiques [32]. Leur gap étant très facilement modifiable, elles peuvent être utilisées pour la conception de cellules solaires mono-jonction à gap multiples.
- les cellules solaires organiques : leur rendement maximum est pour l'instant de l'ordre de 10% [33] et de nombreux problèmes de stabilité sont encore présents mais les progrès de cette technologie sont tels que dans quelques années, elle pourrait bien devenir la plus compétitive de toutes.

Toutes ces technologies possèdent chacune ses propres avantages et inconvénients mais la plus prometteuse d'entre elles et la plus avancée en termes de production industrielle est sans nul doute la technologie en couches minces à base de matériau chalcopyrite CIGS en raison de ses diverses propriétés optiques (gap direct, coefficient d'absorption élevé et possibilité d'ingénierie de bande interdite), électriques et structurales (conductivité modulable par la composition chimique).

4. Cellules solaires à base de CIGS

4.1. Introduction

Les dispositifs photovoltaïques à base de CIGS ont une structure dite en « couches minces ». Il s'agit d'un empilement de plusieurs films, d'épaisseurs pouvant aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. La structure « standard » d'une cellule solaire à base de CIGS est présentée sur la Figure 1-13.

Cet empilement est composé tout d'abord d'une électrode en face arrière qui comprend un substrat (verre, métal ou polymère) sur lequel est déposée une fine couche métallique (~ 0.5 μm) jouant le rôle de contact arrière. La jonction *pn* vient ensuite avec la couche de CIGS (1-2 μm) et de sulfure de cadmium CdS (50 nm) puis l'électrode en face avant avec les couches transparentes conductrices et les connexions électriques. Afin de protéger le dispositif de l'environnement extérieur et augmenter sa durée de vie, une protection à base de verre ou de polymère termine l'empilement.

Les parties suivantes vont être l'occasion de décrire chaque couche composant ce véritable « sandwich » photovoltaïque en explicitant les points critiques, les procédés de fabrication, les propriétés de chaque couche, en nous attardant plus particulièrement sur la couche d'absorbeur CIGS.

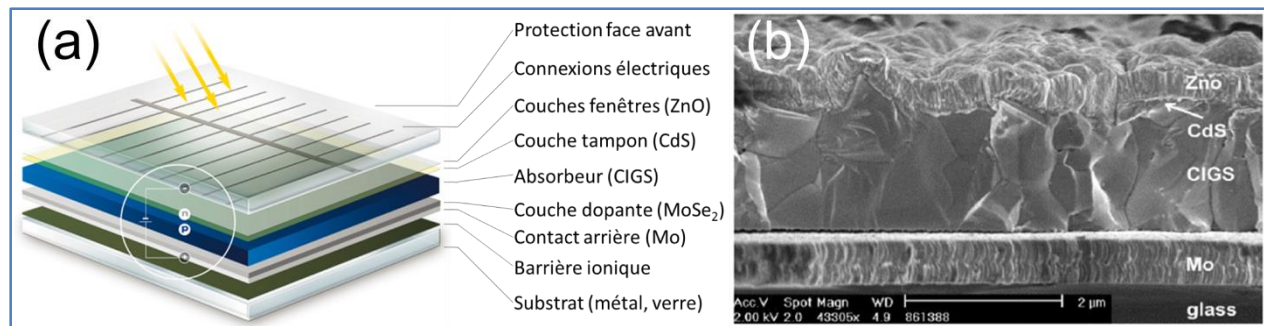


Figure 1-13: (a) Schéma d'une cellule solaire à base de CIGS. (b) Image MEB en coupe d'une cellule solaire CIGS.

4.2. Le substrat

Le choix du substrat est la première étape dans l'élaboration d'une cellule solaire et constitue, de ce fait, une étape cruciale pour le bon déroulement du procédé de fabrication. On utilise généralement un substrat en verre sodocalcique (SLG pour soda-lime glass) en raison de sa production facile à grande échelle et à faible coût. Outre la haute reproductibilité de sa qualité et sa planéité correcte, sa bonne tenue mécanique durant tout le procédé de fabrication du dispositif photovoltaïque est un avantage à ne pas négliger. Son coefficient d'expansion thermique est adapté à celui de l'absorbeur CIGS et permet ainsi d'éviter des décollements et autres défauts entre l'électrode face arrière et la jonction *pn* [34]. En revanche son utilisation exclut toute température de procédé supérieure à 580°C sous peine de déformation et de risques de casse.

De plus un verre SLG contient naturellement du sodium qui lors des procédés de recuit, peut diffuser du verre vers les couches supérieures et influencer leur croissance (en particulier celle de l'absorbeur). Pour cela il doit d'abord traverser la couche de molybdène ce qui signifie que cette diffusion peut être maîtrisée en contrôlant les propriétés de cette couche [35] ou en utilisant des couches « barrière » entre le verre et la couche de molybdène telles que SiO_x, Al₂O₃ ou SiN [36][37]. La microstructure de l'absorbeur CIGS est modifiée par la présence de sodium avec des grains plus [38] ou moins [39] larges, dus à une compensation ou non des lacunes de cuivre à la surface des cristallites par des cations Na⁺ [40] ainsi qu'une orientation cristalline préférentielle avec le plan (112) parallèle au substrat [41]. Les performances optoélectroniques des absorbeurs contenant environ 0.1% atomiques de sodium sont, elles-aussi, améliorées [42] avec une nette augmentation de la concentration des porteurs de charge. Globalement, l'effet du sodium sur l'absorbeur CIGS est sujet à de nombreux débats car il reste très dépendant du mode de dépôt utilisé ainsi que du procédé de fabrication de l'absorbeur.

La cellule photovoltaïque peut également être réalisée sur des substrats flexibles qui possèdent de nombreux avantages industriels tels que l'utilisation de procédés de fabrication en continu appelés « roll to roll ». Les panneaux solaires obtenus sont légers et flexibles, parfait pour des applications domestiques et spatiales [43][44]. Une autre possibilité est l'utilisation de polymère résistant à de haute température [45].

4.3. Le contact arrière

De manière générale, le contact arrière est effectué via le dépôt d'une couche de molybdène (Mo) sur le substrat par pulvérisation cathodique (PVD) en courant continu [46]. Les paramètres du dépôt jouent un rôle primordial car ils déterminent le taux de contraintes dans la couche [47][48] et permettent d'une part, d'assurer une bonne adhérence entre les deux couches et d'autre part de contrôler indirectement la diffusion du sodium en provenance du substrat [35].

Bien que d'autres métaux aient été étudiés [46] le molybdène reste le matériau le plus utilisé de par sa compatibilité chimique (inerte vis-à-vis du cuivre, de l'indium et du gallium) et mécanique (stable à haute température) avec les autres procédés de dépôt, sa grande conductivité, son coefficient d'expansion thermique adapté et sa faible résistance de contact avec l'absorbeur. Cette dernière est attribuée à la formation du composé MoSe_2 à l'interface entre les deux matériaux lors de la formation de l'absorbeur [49].

Le semi-conducteur MoSe_2 possède un gap de 1.42 eV [50] et consiste en une structure laminaire qui peut être alignée avec son axe-c perpendiculaire ou parallèle au substrat [51] [52] suivant les propriétés de la couche de Mo [52] et les conditions de recuit [49]. D'après Yoon et al. [53], l'orientation des couches de Mo et de MoSe_2 serait un paramètre primordial pour contrôler l'orientation préférentielle du CIGS lors de sa croissance. L'épaisseur de la couche de MoSe_2 formée peut être contrôlée via l'utilisation de couches barrières ou via la densité de la couche de Mo déposée ou encore la méthode de formation de la couche d'absorbeur [54].

4.4. L'absorbeur CIGS

Dans le dispositif photovoltaïque l'absorbeur CIGS est la couche clé qu'il convient d'étudier en détails au niveau cristallographique, optique et électronique. Il est le produit de l'interdiffusion de deux composés ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 .

4.4.1. Propriétés cristallographiques

Les ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 sont des semi-conducteurs à gap direct de type I-III-VI₂ de la famille des chalcopyrites. Ce sont des composés avec une structure cristalline de type diamant similaire à la structure sphalérite mais avec une substitution ordonnée des atomes du groupe II (Zn) de la sphalérite par des atomes des groupes I (Cu) et III (In ou Ga). Il en résulte une maille tétragonale représentée sur la Figure 1-14, avec un ratio de paramètre de maille c/a proche de 2. Une distorsion tétragonale peut avoir lieu lorsque ce ratio, à cause de liaisons Cu-Se, In-Se ou Ga-Se plus ou moins fortes, n'est plus égal à 2.

Le diagramme de phase ternaire du système Cu-In-Se est présenté sur la Figure 1-15(a) ainsi que les phases secondaires pouvant se créer. De manière générale, les couches minces CIGS ont une composition dans le domaine représenté par la ligne pointillée qui relie les composés binaires Cu_2Se et In_2Se_3 .

On remarque qu'en plus du composé CuInSe_2 de nombreuses autres phases appelées ODC pour « ordered defect compound » sont présentes : elles possèdent une structure cristallographique de type chalcopyrite mais avec des défauts intrinsèques ordonnés.

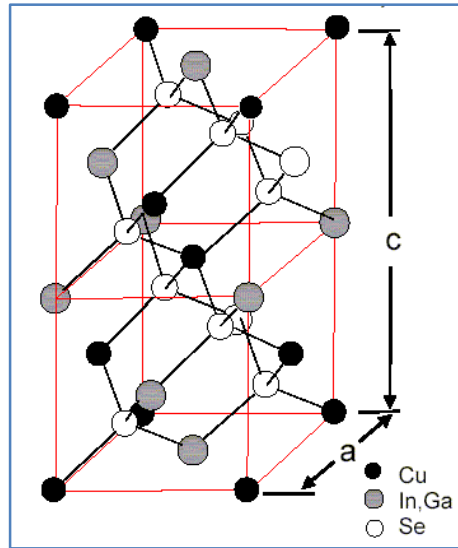


Figure 1-14: Structure cristallographique du composé Cu(In,Ga)Se_2

Le domaine compris entre Cu_2Se et In_2Se_3 est détaillé via le diagramme pseudo-binaire de la Figure 1-15(b). La phase α correspond au composé chalcopyrite CuInSe_2 , δ est une phase sphalérite stable à haute température et β est une phase ODC. On remarque que le domaine d'existence de CuInSe_2 est assez étroit et exclut une composition en cuivre supérieure à 25%at. Il s'élargit à haute température ($\sim 500^\circ\text{C}$) avec des compositions comprises entre 22 et 24%at en cuivre, ce qui généralement est la composition obtenue expérimentalement. La sous-stœchiométrie globale en cuivre du CuInSe_2 (phase α) se traduit par la présence de lacunes de cuivre V_{Cu} et d'indium en antisite de cuivre In_{Cu} . Ces défauts peuvent former des complexes $(2V_{\text{Cu}}+\text{In}_{\text{Cu}})$ qui seraient électriquement inactifs, ceci pouvant expliquer la grande tolérance en composition en cuivre du CIGS [55]. La déplétion en cuivre serait plus marquée au niveau des joints de grains et engendrerait localement la formation de la phase β (composé CuIn_3Se_5 ou ODC).

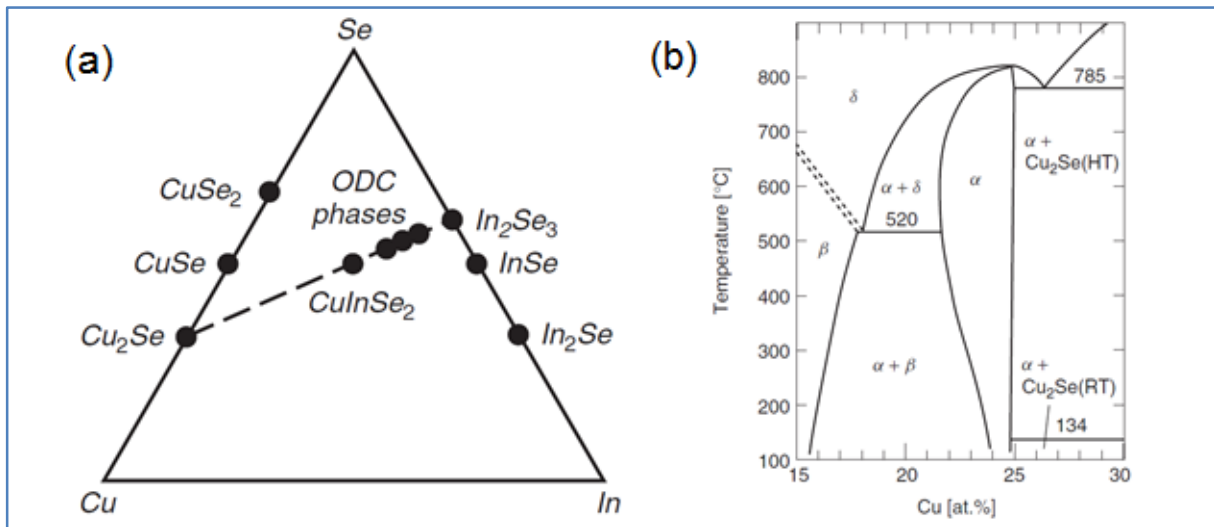


Figure 1-15: (a) Diagramme de phase du système Cu-In-Se. (b) Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ à l'équilibre thermodynamique [56]

Le domaine d'existence du composé chalcopyrite peut aussi être modifié par l'ajout de gallium (Ga) ou de sodium (Na) [57]. L'énergie de formation des défauts Ga_{Cu} étant plus élevée que pour les défauts In_{Cu} , elle entrainerait une déstabilisation du complexe $(2V_{Cu} + In/Ga_{Cu})$ qui est spécifique des phases ODC [58][59]. Ainsi en présence de Ga, moins de phase ODC se formeraient et le domaine d'existence s'élargirait.

Il a été démontré [41] que l'ajout de Na permet le remplacement des défauts In_{Cu} , ce qui réduirait la densité de donneurs compensateurs. Couplé à une tendance à occuper les lacunes de cuivre V_{Cu} , la présence de Na dans l'absorbeur réduirait, elle aussi, la formation de phase ODC.

4.4.2. Propriétés optiques

Grâce à son coefficient d'absorption important [60], une couche de 2 μm de $CuInSe_2$ est suffisante pour absorber 95% du rayonnement solaire incident. Comme tout semi-conducteur le $CuInSe_2$ voit ses propriétés optiques modifiées en fonction de ses propriétés cristallographiques. Conformément à la loi de Vegard [61], l'insertion d'atomes dans sa maille cristallographique modifie ses paramètres de maille et engendre une variation de son gap E_G [62]. Cette dépendance, notamment en fonction du taux de Ga présent, peut être décrite par l'équation empirique suivante :

$$E_G(x_{Ga}) = 1.04 + 0.65 \cdot x_{Ga} - b \cdot x_{Ga}(1 - x_{Ga}) \quad \text{Eq. 1-14}$$

avec $x_{Ga} = \frac{[Ga]}{[Ga]+[In]}$ et b une constante optique théoriquement égale à 0.21 mais dont la valeur expérimentale varie entre 0.11 et 0.26 [63].

L'ajout de soufre qui se substitue à des atomes de sélénium, permet lui aussi de modifier le gap du matériau. Ainsi une large gamme de gap optique peut être obtenue en jouant sur les proportions de quatre matériaux : $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$ et $CuGaS_2$. La relation entre le paramètre de maille c et le gap optique des principaux composés chalcopyrite est illustrée sur la Figure 1-16 ainsi que les rendements de conversion théoriques [64] :

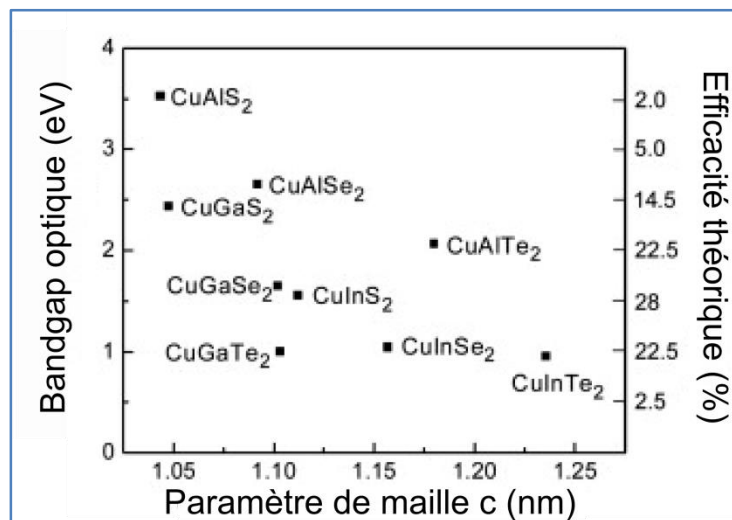


Figure 1-16: Relation entre le paramètre de maille c des principaux composés chalcopyrite et leur gap optique.

4.4.3. Propriétés électroniques

Le matériau CuInSe_2 est un semi-conducteur intrinsèque qui, contrairement au silicium, ne doit pas ses propriétés électriques à un dopage volontaire par ajout d'impuretés lors de sa fabrication mais plutôt à ses propriétés structurales naturelles. Possédant un excès de cuivre, il sera toujours de type p [65] mais si un déficit en cuivre est présent, il pourra être de type p ou n suivant les conditions d'élaboration [66]. Dans le cas d'une hétérojonction CIGS/CdS, on se placera sous un excès de cuivre pour que l'absorbeur soit toujours de type p .

Les cellules solaires standard à base de CIGS montrent des concentrations de porteurs de charge de l'ordre de 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} [67], des mobilités d'électrons d'environ 90 - $900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et de trous de 15 - $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dans le volume de la couche [66].

Un très grand nombre de défauts électriques peuvent être présents dans la structure chalcopyrite. Des mesures de photoluminescence ont permis d'identifier ceux dont l'énergie de formation est la plus faible et qui sont responsables du « dopage naturel » du matériau : V_{Cu} , V_{In} ou V_{Ga} , $\text{Cu}_{\text{In/Ga}}$ ou In/Ga_{Cu} et V_{Se} [58][41].

Grâce à diverses méthodes de mesure de capacitance, des études ont été menées afin de détecter de possibles défauts profonds inter-bandes. Il existe par exemple, un défaut à 250 - 300 meV [68] de la bande de valence et un second plus profond à 800 meV [69]. Ces défauts peuvent jouer le rôle de centres de recombinaisons pour les porteurs de charge et diminuer ainsi les performances électroniques du matériau.

4.5. La couche tampon

Les semi-conducteurs utilisés comme couche tampon dans les cellules solaires à base de CIGS sont des composés de type n avec des gaps compris entre 2.0 et 3.6 eV . Le sulfure de cadmium (CdS) a été le premier composé utilisé et reste de nos jours le plus fréquent.

L'épaisseur et les procédés de dépôt du CdS ont un grand impact sur les performances du dispositif photovoltaïque. Alors que les premières jonctions étaient constituées de couches de CdS de 1 à $3 \mu\text{m}$ [70] déposées par évaporation ou par pulvérisation cathodique [71], elles consistent de nos jours en une fine couche de CdS habituellement obtenue par bain chimique (CBD pour Chemical Bath Deposition) qui est un procédé très bon marché et adapté à de grands substrats [72]. Il permet une couverture complète et conforme de la surface du CIGS avec une couche de CdS de seulement 10 nm d'épaisseur [73].

Le rôle de la couche tampon CdS est double : elle impacte les propriétés électriques de la jonction et la protège des réactions chimiques parasites et des dommages mécaniques. D'un point de vue électrique, la couche de CdS optimise l'alignement des bandes du dispositif [74][75] et établit une zone de déplétion suffisamment large pour minimiser les effets tunnel et créer un potentiel de contact plus grand qui permet d'obtenir un V_{co} plus élevé [75]. De par ses propriétés mécaniques, la couche de CdS permet aussi de protéger la jonction électriquement et mécaniquement contre les dégâts pouvant être occasionnés par le dépôt par pulvérisation cathodique d'oxydes. En travaillant de pair avec les couches d'oxyde, le CdS permet une autorégulation des pertes électriques en évitant que certains défauts de la couche de CIGS ne brident le V_{co} du dispositif [76].

Les couches déposées par CBD contiennent de nombreuses impuretés provenant de la solution de dépôt : du carbone et de l'azote peuvent être présents ainsi que de l'oxygène avec des taux dans la couche déposée de l'ordre de 10 à 15%at [77] sous forme de OH⁻ ou H₂O [78]. Ainsi la composition réelle des couches déposées par CBD est proche de Cd(S,O,OH). La quantité et la nature de ces impuretés et donc les performances du dispositif dépendent fortement des conditions de dépôt du CdS [79][80][81]. Par exemple une amélioration de 1% du rendement de conversion a été obtenue grâce à une optimisation du procédé [82].

Au-delà d'assurer un bon dépôt de la couche de CdS, la technique de CBD modifie aussi la surface de l'absorbeur [83][84]. Ainsi, l'interface entre le CIGS et le CdS n'est pas abrupte et une interdiffusion entre les deux couches a même lieu [85]. Des atomes de Cd se substitueraient à des atomes de cuivre [78], des atomes de sélénium et d'indium diffuseraient vers le CdS tandis que des atomes de soufre s'incorporeraient à la surface du CIGS.

Depuis quelques années, la tendance est au remplacement de l'élément cadmium dans les couches tampon en raison de sa toxicité. Des recherches sur des couches tampons alternatives telles que ZnS [86], In₂S₃ [87] ou ZnMgO [88] présentent des résultats prometteurs mais, pour l'instant, encore en deçà des performances des jonctions CIGS/CdS-CBD.

4.6. Le contact avant

Le contact avant doit satisfaire deux conditions importantes afin d'assurer le bon fonctionnement du dispositif photovoltaïque: une transparence correcte pour que suffisamment de photons atteignent les couches inférieures et une haute conductivité pour transporter le courant photo-généré vers le circuit extérieur sans trop de pertes résistives.

Comme illustré sur la Figure 1-17, les oxydes métalliques transparents (TCO) remplissent ce cahier des charges et sont largement utilisés comme contact avant lors de la fabrication de cellules solaires CIGS [89]. Une grille métallique à base de nickel-aluminium est habituellement déposée sur la couche de TCO afin de réduire les résistances séries. La qualité d'un contact avant est donc tributaire de la résistance série globale, du coefficient d'absorption et de réflexion du TCO et de l'espacement de la grille métallique [90].

Le TCO le plus couramment utilisé consiste en l'empilement de deux couches d'oxydes de zinc (ZnO) : une première couche d'environ 80 nm est constituée de ZnO intrinsèque (ZnOi) et la seconde d'environ 400 nm de ZnO dopé le plus souvent via des atomes d'aluminium [91]. Bien que l'effet du ZnOi soit sujet à de nombreuses discussions au sein de la communauté du CIGS [76], il semblerait que la présence de cette double couche permette d'accéder à des rendements plus élevés via des V_{co} plus importants.

Afin d'éviter d'indésirable interdiffusion à la jonction CIGS/CdS, le dépôt du TCO doit se faire à des températures n'excédant pas les 150°C. La pulvérisation cathodique est la technique la plus souvent usitée en raison de son fonctionnement simple à basse température et sa grande homogénéité.

Le dispositif photovoltaïque est complété par des étapes de gravure, par le dépôt d'un contact métallique et l'interconnexion de toutes les cellules.

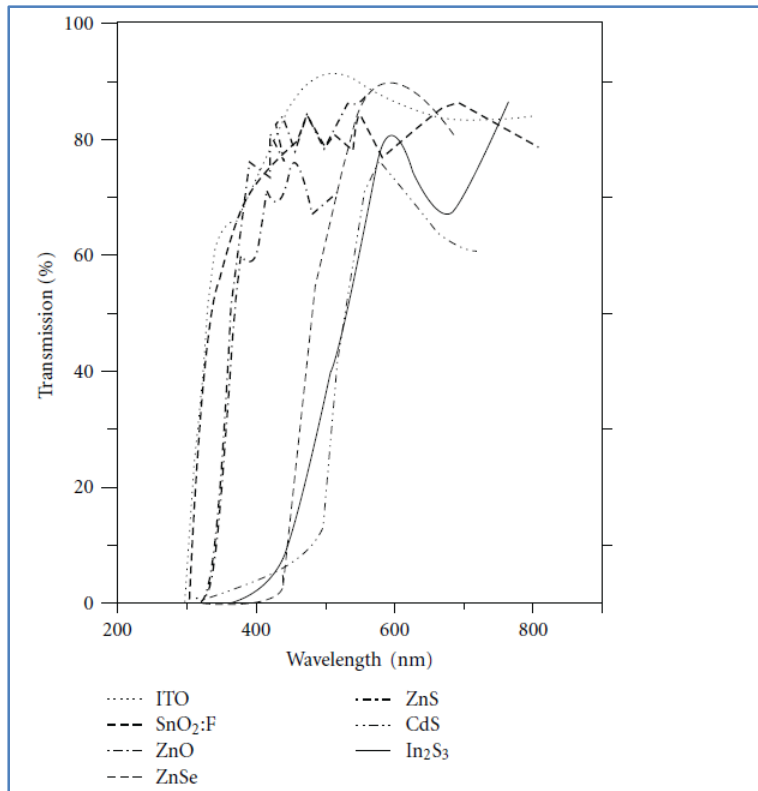


Figure 1-17: Spectre de transmission optique de divers composés.

Chapitre 2

Procédés d'élaboration d'absorbeur CIGS : technologies et enjeux

1. PROCÉDES DE FORMATION D'ABSORBEURS CIGS.....	48
1.1. Formation d'absorbeur CIGS par coévaporation.....	48
1.2. Procédé en deux étapes.....	51
1.3. Autres techniques de dépôt d'absorbeur CIGS.....	52
2. RECUITS DE PRECURSEURS ELECTRODEPOSES	53
2.1. Procédé de fabrication étudié	53
2.2. Electrodeposition séquentielle du précurseur	54
2.3. Recuit du précurseur.....	58
2.3.1. Dépôt d'une couche de sélénium par évaporation thermique	58
2.3.2. Four de recuit	59
2.3.2.1. Mode opératoire pour substrats de taille 15x15cm ²	59
2.3.2.2. Four de recuit pour substrat 60x120 cm ²	61
2.3.2.3. Four de recuit pour substrat 30x60 cm ²	63
2.4. Enjeux et problématique.....	64

1. Procédés de formation d'absorbeurs CIGS

De nombreux procédés de fabrication ont été étudiés pour la fabrication de couches minces de CIGS. Pour être industriellement viables, ces techniques doivent être rapides à bas coûts et doivent garantir une grande homogénéité de dépôt ainsi qu'un taux de reproductibilité élevé. Comme énoncé dans le paragraphe du *Chap1.4.4.2.*, une couche de seulement 2 μm de CIGS est suffisante pour absorber la quasi-totalité du spectre solaire mais sa composition doit être scrupuleusement contrôlée en respectant les bornes fixées par le pseudo diagramme binaire du système $\text{Cu}_2\text{Se}-(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ illustré précédemment (*Chap1.4.4.1.*).

Les techniques ayant le plus grand potentiel pour des applications commerciales peuvent être divisées en deux grandes familles : les techniques de dépôt par coévaporation où les divers constituants sont directement déposés sur un substrat chauffé et les procédés en deux étapes (« two-step process ») qui consistent à recuire sous une atmosphère à base de sélénium et/ou soufre un précurseur métallique.

1.1. Formation d'absorbeur CIGS par coévaporation

Les cellules solaires dont l'absorbeur a été déposé par coévaporation affichent à l'heure actuelle les meilleurs rendements de conversion à la fois sur substrat rigide [31] et sur substrat flexible [92]. La technique expérimentale est schématiquement décrite sur la Figure 2-1.

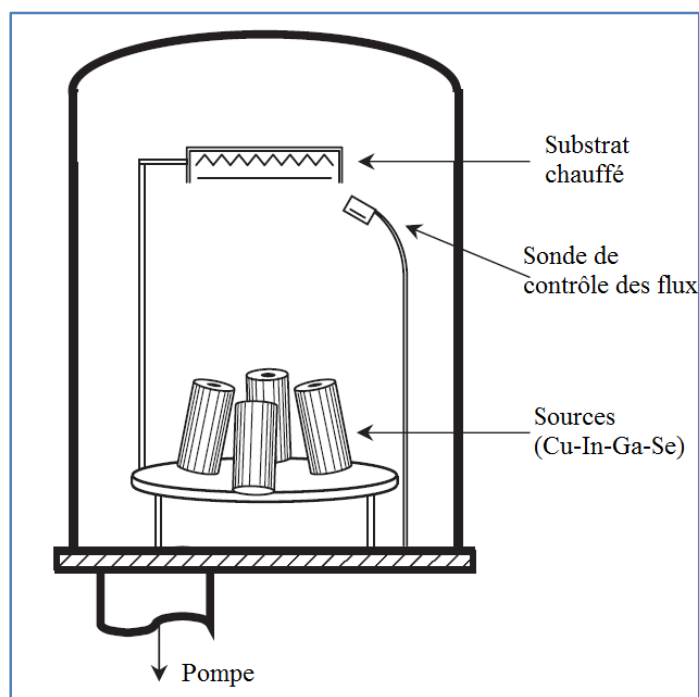


Figure 2-1: Schéma d'un équipement de laboratoire de coévaporation.

Le procédé s'appuie sur une évaporation simultanée des composés voulus (cuivre, indium, gallium et sélénium) qui se déposent directement sur un substrat chauffé [93]. La température d'évaporation pour chaque composé dépend énormément du design des sources, généralement des cellules d'effusion de

Knudsen, mais globalement elle est comprise entre 1300°C et 1400°C pour le cuivre, 1000°C et 1100°C pour l'indium, 1150-1250°C pour le gallium et 250-350°C pour le sélénium.

Le coefficient d'adhésion étant très élevé pour le cuivre, l'indium et le gallium, la composition et la croissance du film sont très simplement contrôlées par le débit et la vitesse d'effusion de chaque source.

Si un déficit en sélénium est présent lors de la croissance de la couche, il peut provoquer une perte d'éléments indium et gallium lors de la croissance du film sous forme de In_2Se ou de Ga_2Se gazeux [94]. Le coefficient d'adsorption du sélénium étant très faible, on utilise alors sa pression de vapeur saturante très élevée pour faire croître la couche mince sous un excès de vapeurs de sélénium. Tant que l'approvisionnement en sélénium est suffisant, la composition du film final est déterminée par le pseudo-diagramme binaire entre les composés Cu_2Se et In_2S_3 (Figure 1-15 *Chap1.4.4.1*).

En faisant varier les flux de chaque élément, on peut modifier et contrôler la composition du dépôt. La Figure 2-2 présente les 4 principales variantes du dépôt par coévaporation qui permettent d'obtenir des absorbeurs de grande qualité. Dans chaque cas, un flux de sélénium constant est utilisé (non indiqué sur la Figure 2-2) et la couche finale est déficitaire en cuivre avec un ratio $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ de l'ordre de 0.8-0.9. Pour le dépôt d'une couche de 2 μm , la durée de la coévaporation peut varier de 10 à 90 min suivant les vitesses d'effusion employées.

Plusieurs méthodes de dépôt sont couramment employées :

- La première méthode est la plus simple à mettre en place et consiste en un dépôt à flux constant de tous les composés [95] (Figure 2-2 a)),
- Beaucoup plus usitée, une deuxième méthode consiste à régler les flux de façon à créer tout d'abord un excès de cuivre lors de la croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ avec la formation de composés binaires de type Cu_xSe [96] et par la suite un excès d'indium et de gallium en fin de dépôt permettant d'obtenir la composition déficitaire en cuivre voulue. Une taille de grain plus importante et de meilleures performances optoélectroniques ont été observées dans le cas de matériau CuInSe_2 et attribuées à cet excès de cuivre au début du dépôt [97]. Cependant cet effet n'est pas généralisé et pourrait être impacté par la température du substrat ainsi que par la présence de sodium et de gallium [95] (Figure 2-2 b)),
- Le troisième procédé illustré dans la Figure 2-2 c) est un dépôt séquentiel où l'indium et le gallium sont déposés indépendamment du cuivre. Proposé pour la première fois en 1994 par Kessler et al. [98], il est composé d'une première étape où le substrat est maintenu à basse température (350°C) avec la formation d'un complexe $(\text{In},\text{Ga})_x\text{Se}_y$. Puis le substrat est porté à haute température (550°C) et le cuivre seul est déposé jusqu'à obtenir une couche de composition stœchiométrique ou riche en cuivre [99]. Une dernière étape dépose l'indium et gallium, toujours sous un excès de sélénium, afin d'obtenir une composition déficitaire en cuivre. Les trois « couches » interdiffusent pour créer un quaternaire $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ à larges grains [100] présentant un double gradient de gallium : le taux de gallium, élevé à l'interface avec le molybdène, diminue petit à petit lorsqu'on s'en éloigne, pour finalement ré-augmenter en extrême surface de la couche [101]. Il en résulte un gradient de gap optique en « v » à l'origine des très hautes performances optoélectroniques de ces absorbeurs [102],
- La dernière méthode présentée dans la Figure 2-2 d) est un procédé de production en ligne où le substrat est dirigé vers un flux constant de cuivre, indium et gallium.

Le principal avantage de ce procédé est l'obtention d'absorbeurs de grande qualité cristalline par le simple fait que le dépôt des divers éléments a lieu en même temps que la cristallisation de la couche.

Un autre atout de la technique de coévaporation par rapport aux autres est son incroyable flexibilité vis-à-vis des paramètres de procédé avec notamment la possibilité de contrôler précisément la composition du film déposé et donc son gap. Cependant, cette technique est lente et coûteuse comparée à d'autres procédés de dépôt dits « en deux étapes ».

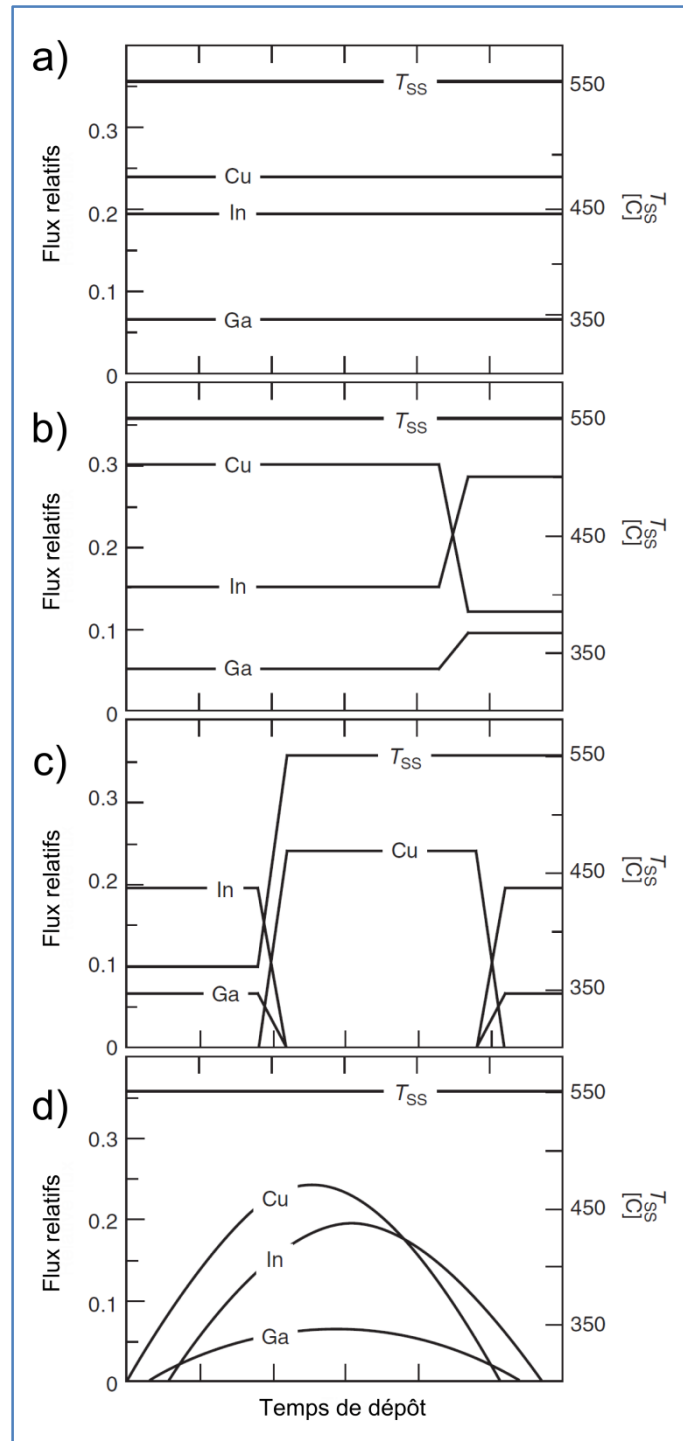


Figure 2-2: Température du substrat T_{ss} et flux relatifs des composés déposés par divers procédés de coévaporation.

1.2. Procédé en deux étapes

La seconde approche généralement utilisée pour la formation de couche CIGS est un procédé en deux étapes (« two step process ») où premièrement une couche de précurseur contenant du cuivre, de l'indium et du gallium est déposée par une méthode de dépôt à bas coûts puis dans un deuxième temps, ce précurseur est recuit à haute température sous atmosphère réactive pour former le quaternaire Cu(In,Ga)Se_2 . Ce procédé a été proposé pour la première fois par Grindle et al. [103] qui avait développé un recuit de sulfuration sous une atmosphère composée de sulfure d'hydrogène H_2S d'un précurseur à base de cuivre et d'indium déposé par pulvérisation cathodique. Chu et al., par la suite, a adapté cette technique pour la formation d'absorbeur CuInSe_2 [104].

Contrairement au procédé de coévaporation, la composition finale de la couche ne peut pas être modifiée lors de la croissance de l'absorbeur et est essentiellement fonction de la composition du précurseur. Celui-ci est habituellement déposé par des méthodes rapides et bon marché, garantissant une bonne uniformité spatiale sur de grands substrats. La pulvérisation cathodique est une technique intéressante à plusieurs points de vue : forte d'un grand savoir-faire, la technologie est facilement transférable pour des dépôts sur de larges substrats tout en assurant une bonne homogénéité et des temps de procédé courts. Cependant, les pertes de matériau peuvent être un frein à son utilisation. L'électrodéposition est une autre solution à bas coût, qui assure peu de pertes lors du dépôt sur de très larges surfaces, tout comme les techniques à base d'encres ou de pulvérisation par spray.

Le recuit du précurseur est le plus souvent fait sous une atmosphère H_2Se à 400-500°C pendant des périodes n'excédant pas 1 heure. En effet, la durée et la température du recuit sont limitées par la formation d'une couche MoSe_2 [105] à l'interface CIGS/Mo, qui si elle est présente en trop grande quantité, peut dégrader les performances du dispositif et engendrer des problèmes d'adhésion [106]. L'utilisation de gaz H_2Se est intéressante car elle permet un contrôle précis de l'apport en sélénium lors du procédé. Cependant, sa toxicité rend sa manipulation délicate et nécessite des mesures de sécurité adéquates. Des solutions alternatives existent, telles que l'utilisation de vapeurs de sélénium obtenues par évaporation thermique [107], des procédés de recuit rapide (RTP pour « Rapid Thermal Processing ») d'un empilement de couches élémentaires [108] ou bien d'un mélange amorphe de Cu-In-Ga-Se [109] ou encore des recuits à pression atmosphérique utilisant du diéthylsélénium, gaz beaucoup moins toxique que le H_2Se [110]. Cependant jusqu'à maintenant, seuls les procédés utilisant du H_2Se ou des vapeurs de sélénium se sont révélés assez stables et robustes pour être industriellement viables.

Les couches formées par un procédé en deux étapes présentent en général un gradient de gallium très prononcé. Le gallium a tendance à s'accumuler à l'interface avec la couche de molybdène formant une structure bicouche $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ [83]. Les dispositifs ainsi constitués se comportent comme une cellule CuInSe_2 classique et ne bénéficient pas de tension en circuit ouvert (V_{co}) élevée en raison d'un gap optique relativement faible [111]. Cependant, cette accumulation de gallium au contact arrière permet d'assurer une bonne adhésion de l'empilement avec le substrat [112] et de générer une structure exempte de défauts qui améliore les performances électroniques [113]. L'interdiffusion des deux ternaires CuGaSe_2 et CuInSe_2 peut s'effectuer facilement en faisant un recuit sous atmosphère inerte pendant au moins 1h à très haute température (600°C) [114], méthode qui est cependant très contraignante pour des applications industrielles et parfois irréalisables en raison d'une dégradation des substrats en verre habituellement utilisés.

Afin d'obtenir une augmentation des performances optoélectroniques des dispositifs préparés par un procédé en deux étapes, une amélioration du gap optique peut être effectuée par l'incorporation de soufre

en surface de l'absorbeur formant ainsi un pentanaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (CIGSSe) composé de deux gradients : l'un de gallium et l'autre de soufre [115][116]. Showa Shell a été la première entreprise à industrialiser ce type de procédé, avec une sélénisation partielle du précurseur Cu-In-Ga sous H_2Se à 450°C pendant 20 minutes suivi d'une sulfuration sous H_2S à 480°C pendant 15 min [116]. Une des particularités de ce procédé est la volonté de réaliser une sélénisation incomplète du précurseur afin de garder des phases secondaires à base de gallium [117]. La sulfuration complète le recuit et permet d'obtenir le composé pentanaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$. En modifiant le temps et la température de ces deux recuits, il a aussi été démontré qu'une diffusion du gallium homogène dans tout l'absorbeur peut être obtenue [118]. Comme illustré sur la Figure 2-3 b), une sélénisation partielle du précurseur suivie d'une sulfuration à haute température permet d'obtenir un profil de gallium régulier dans toute l'épaisseur de l'absorbeur tandis qu'une sélénisation plus aboutie contrecarre cet effet Figure 2-3 a) [119]. On retrouve dans les deux cas un gradient de soufre en surface résultat de la sulfuration à haute température.

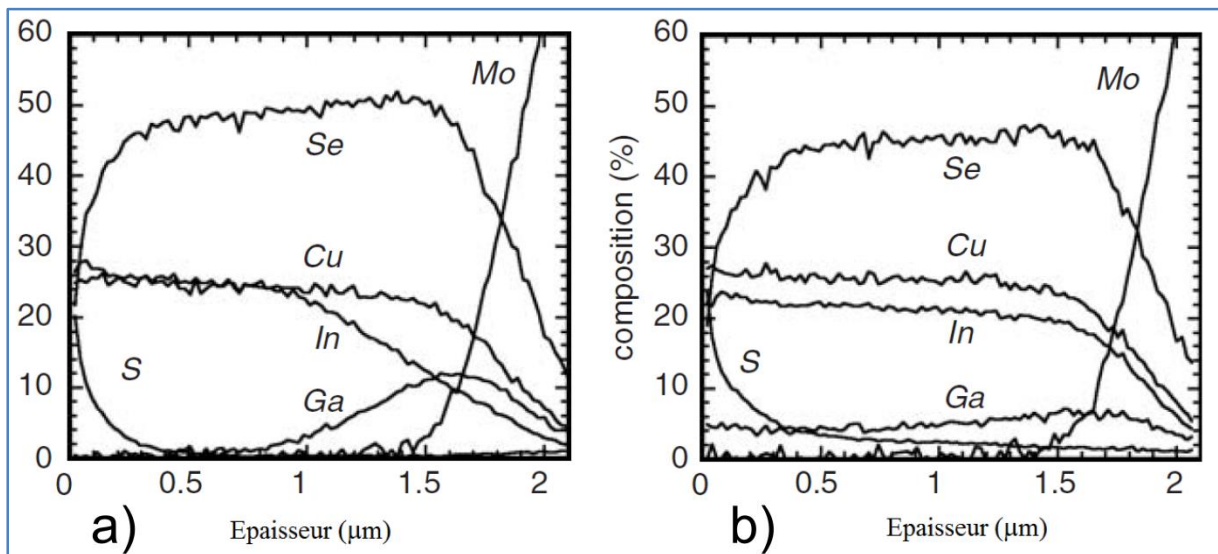


Figure 2-3: a) Profil de composition élémentaire d'un absorbeur sélénisé pendant 30 min à 450°C puis sulfuré à 550°C pendant 15 min. b) Profil de composition élémentaire d'un absorbeur sélénisé à 450°C pendant 15min puis sulfuré à 550°C pendant 15min.

Le principal avantage de ce procédé de fabrication d'absorbeur CIGS est la combinaison de techniques bas coûts pour le dépôt du précurseur métallique avec la possibilité de recuire rapidement et en simultanée de multiples échantillons. La composition et l'uniformité du procédé dépendent principalement du précurseur métallique et peuvent faire l'objet de contrôle-qualité avant le recuit. En revanche les profils de composition élémentaire dans la couche sont assez difficiles à maîtriser ainsi que les problèmes d'adhésion au niveau du contact arrière.

1.3. Autres techniques de dépôt d'absorbeur CIGS

Différentes techniques à bas coûts ont été testées pour le dépôt de couches minces CuInSe_2 avec plus ou moins de succès. Outre les techniques présentées auparavant, des études ont été menées sur des dépôts par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive [120], par pulvérisation cathodique hybride [121] où le cuivre, l'indium et le gallium sont pulvérisés sur le substrat alors que le sélénium est lui évaporé, par sublimation en espace clos [122], par bain chimique [123], par évaporation laser [124] ainsi que par spray pyrolyse [125].

2. Recuits de précurseurs électrodéposés

2.1. Procédé de fabrication étudié

Le travail de thèse présenté ici, repose sur le procédé de fabrication de l'entreprise Nexcis. Il est le fruit d'un projet de recherche initié en 1998 par EDF R&D et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) : le projet CISEL [126]. Celui-ci proposait de développer un procédé industrialisable, de fabrication de modules solaires issus de la filière technologique Cu(In,Ga)Se_2 . Après des années d'études et des résultats prometteurs [127][128], il a débouché sur la création en 2009 de la start-up Nexcis dont l'objectif principal est l'exploitation de cette technologie pour la vente de modules photovoltaïques bon marché.

Ce procédé, illustré sur la Figure 2-4, intègre les étapes incontournables d'un processus de fabrication habituel de cellules solaires à base de CIGS mais aussi trois innovations qui le démarquent de la concurrence :

- Tout d'abord, le substrat qu'il soit flexible (acier inoxydable) ou rigide (verre sodocalcique) est préparé : sa surface est nettoyée de toutes impuretés et poussières tandis que sa défektivité est inspectée optiquement. Si le choix d'un substrat flexible est fait, le dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche dite « barrière » est réalisé pour contrôler ou empêcher la diffusion d'impuretés en provenance du substrat en acier. En effet, la présence de fer dans la couche d'absorbeur génère de nombreux centres de recombinaisons qui dégradent énormément les performances optoélectroniques des cellules [129]. Les couches barrières les plus utilisées sont celles à base d'oxydes telles que Al_2O_3 [130] ou SiO_2 [36]. Une couche de molybdène est par la suite déposée sur le substrat afin de créer le contact arrière du dispositif. Une épaisseur d'environ 800 nm est recherchée, suffisamment importante pour assurer la formation d'une couche MoSe_2 lors de la sélénisation sans dégrader le transport des charges,
- La première innovation de ce procédé est le dépôt du précurseur métallique. Celui-ci est effectué par une électrodéposition séquentielle de chaque élément (cuivre, indium et gallium). C'est une technique permettant de préparer rapidement sur des surfaces importantes des précurseurs d'une grande homogénéité. Les pertes en matériau sont quasi-nulles et assurent des coûts de fabrication très bas. Par la suite suivant la technologie étudiée un ajout de sodium peut-être effectué,
- La formation de l'absorbeur chalcopyrite a lieu lors du recuit de ce précurseur sous une atmosphère à base de sélénium et/ou de soufre. Nexcis a développé un procédé de recuit rapide (RTP) à pression atmosphérique sous atmosphère de vapeurs de sélénium ou de soufre. Cette technique innovante permet d'effectuer un recuit rapide des précurseurs en toute sécurité. Bien que les composés H_2Se et diéthylsélénium soient très réactifs et permettent d'obtenir des absorbeurs de grande qualité, leur toxicité et dangerosité sont un frein à leur exploitation industrielle.
- La fin du procédé consiste à nettoyer la surface de l'absorbeur après recuit par décapage chimique avant de déposer la couche tampon. Cette étape de nettoyage a pour but d'éliminer via une solution de cyanure de potassium (KCN), des phases binaires de type $\text{Cu}_x(\text{SSe})_y$ susceptibles d'être encore présentes et pouvant créer des courants de fuite au sein du dispositif. Le dépôt de la couche tampon CdS par bain chimique a lieu juste après, puis l'ensemble est soumis au dépôt du contact avant par pulvérisation cathodique.

- Le procédé se termine par une étape de modularisation qui consiste à interconnecter les cellules entre elles via des gravures mécaniques ou par laser suivies de phases de sérigraphie et de recuit. Contrairement au design industriel classique (P1 P2 P3), le design innovant développé à Nexcis permet de modifier la taille des cellules et donc la tension et l'ampérage des modules produits.

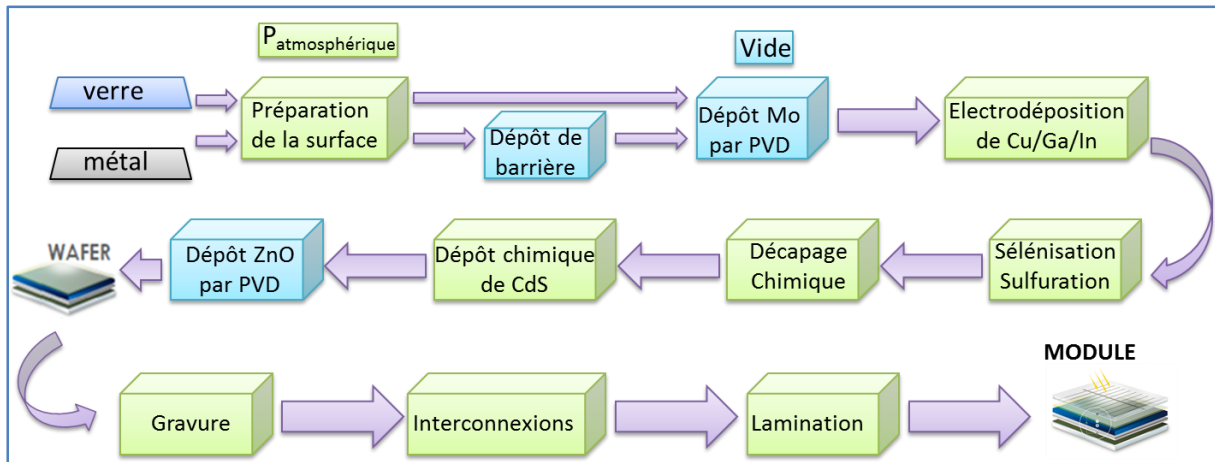


Figure 2-4: Schéma du procédé de fabrication développé par Nexcis. Les étapes en vert représentent les procédés qui se déroulent à pression atmosphérique et les étapes en bleu ceux qui ont lieu sous vide.

La combinaison d'une technique de dépôt à bas coûts comme l'électrodéposition avec un recuit à pression atmosphérique sans utilisation de produits dangereux et la mise en place d'interconnexions innovantes permettent à ce procédé d'être compétitif. In fine la production de modules bon marché est possible. L'utilisation de procédé « roll to roll » avec des substrats flexibles est aussi possible ce qui pourrait permettre à ce procédé de répondre à des demandes aussi bien pour des applications terrestres (fermes solaires) que pour des applications résidentielles (toitures de bâtiments).

2.2. Electrodeposition séquentielle du précurseur

L'électrodéposition est une méthode industrielle largement répandue pour le dépôt de métaux ou d'alliages métalliques avec des applications variées allant des traitements anticorrosion sur de grandes surfaces (comme par exemple l'électrodépôt de zinc sur acier) aux industries électroniques de pointe (dépôt de cuivre sur puces, têtes magnétiques, etc.) [131]. Dans certains secteurs industriels clés, cette technique peut remplacer des procédés de dépôts par voie physique, plus coûteux.

L'électrodépôt pour la synthèse de CIGS s'inscrit dans cette optique : remplacer des procédés sous vide coûteux et moins faciles à mettre en place à grande échelle par un procédé moins cher et industriellement applicable. C'est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui se base sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste en l'électroréduction d'ions métalliques en solution via deux électrodes : une électrode de travail, substrat sur lequel est réalisé le dépôt, et une contre-électrode pour le passage du courant. Un montage à trois électrodes, avec une électrode supplémentaire faisant office de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le dépôt peut être réalisé à potentiel constant (dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvanostatique) mais aussi avec impulsions de courant ou de tension.

L'électrodépôt est une technique complexe à mettre en place, qui dépend de nombreux paramètres comme la nature du substrat et son état de surface, le bain d'électrodépôt (solvant, espèces et concentrations, pH, complexants, électrolyte support), le potentiel ou la densité de courant imposé ou

l'impulsion imposée, l'hydrodynamique... Mais c'est surtout au stade industriel que la complexité de ce procédé prend tout son sens car les dépôts doivent garantir une grande homogénéité sans défaut de surface tout en respectant les nombreuses contraintes industrielles (coût, temps, pertes...).

Le procédé développé à Nexcis, illustré sur la Figure 2-5, comprend un électrodépôt séquentiel de chaque élément constituant le précurseur métallique. Tout d'abord, le cuivre est électrodéposé à l'aide d'un bain acide ($\text{pH} < 4$) puis le substrat est rincé et placé dans un bain basique ($9 < \text{pH} < 12$) où l'électrodépôt de l'indium a lieu. Finalement, après avoir été une nouvelle fois rincé, le substrat est plongé dans un bain très basique ($12 < \text{pH} < 14$) permettant l'électrodépôt du gallium. L'épaisseur totale de l'empilement électrodéposé est comprise entre 450 et 700 nm avec des rapports $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]$ (rapport CGI) et $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]$ (rapport GGI) de l'ordre de 0.8 à 0.9 et 0.3 à 0.4 respectivement. Les bains d'électrodépôt utilisés sont des bains commerciaux.



Figure 2-5: Photographie de l'équipement d'électrodéposition du précurseur métallique sur substrat de taille 60x120cm² (ligne pilote Nexcis).

Le précurseur électrodéposé n'est cependant pas stable dans le temps et l'agencement de l'empilement évolue très rapidement dès la fin de l'électrodépôt de la couche de gallium. La Figure 2-6 présente un diffractogramme de rayons X obtenu sur un échantillon après électrodépôt. Il présente les pics de diffraction caractéristiques des éléments déposés : la couche de molybdène déposée par PVD comme contact métallique en face arrière est représentée par un pic de diffraction à 40.5° correspondant à son plan (110) (fiche JCPDS 42-1120), la couche de cuivre par un pic à 43.3° pour son plan (111) (fiche JCPDS 04-0836) et l'indium par des pics à 32.9° et 36.3° pour ses plans (101) et (002) (fiche JCPDS 05-0642). On remarque que le gallium a réagi avec la couche de cuivre pour former un alliage CuGa_2

avec des pics de diffraction à 44.6° et 45.3° correspondant respectivement aux plans (102) et (110) (fiche JCPDS 25-0275).

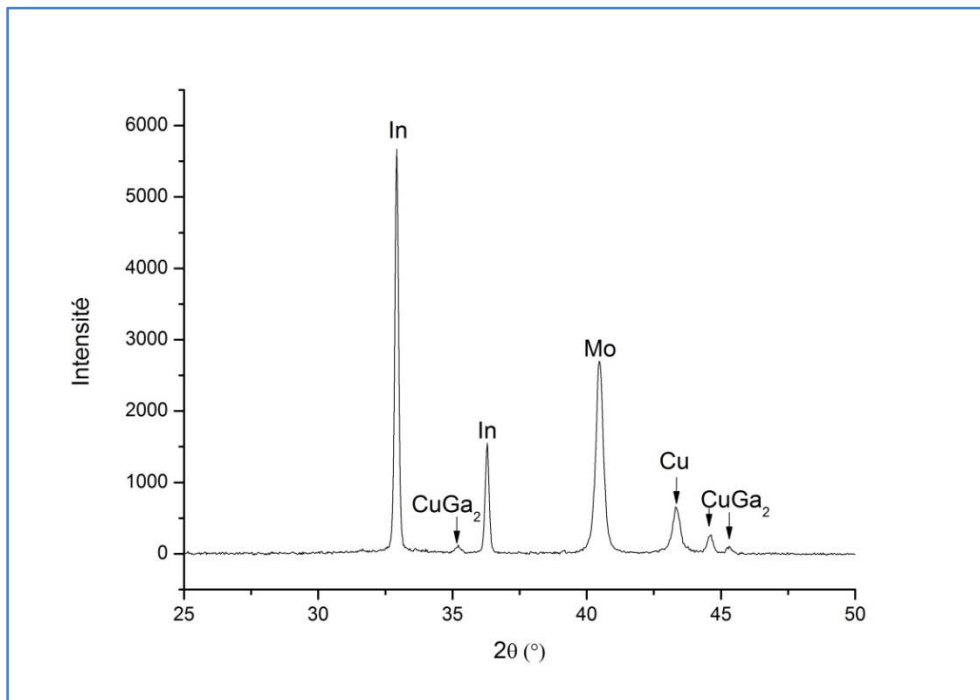


Figure 2-6: Diffractogramme de rayons X d'un précurseur métallique juste après électrodépôt.

Il y a donc eu un réarrangement des couches avec une diffusion naturelle du gallium vers l'arrière de la couche ou une diffusion de l'indium vers l'avant de la couche comme on peut le voir sur la Figure 2-7 présentant le profil élémentaire de la couche réalisé par spectroscopie de décharge lumineuse (GDOES) [132].

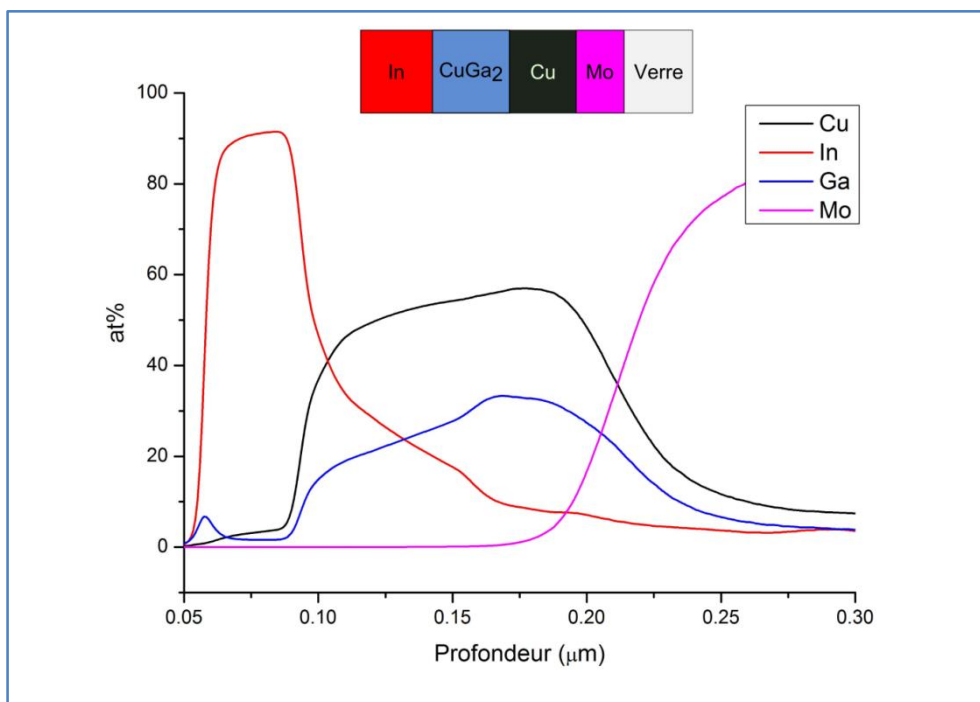


Figure 2-7: Profil élémentaire d'un précurseur après électrodépôt réalisé par GDOES.

Afin de stabiliser le film électrodéposé et d'obtenir une base de travail répétable, un traitement thermique à basse température a été systématiquement effectué avant leur sélénisation ou sulfuration. Ce traitement consiste à porter les échantillons à une température comprise entre 90°C et 150°C pendant 30 min à 1 heure sous une atmosphère contrôlée, sachant que plus le bilan énergétique de ce traitement est important, plus le vieillissement du précurseur sera ralenti et meilleure sera l'homogénéité de la couche. La Figure 2-8 présente les diffractogrammes d'un échantillon après électrodépôt et après stabilisation à 150°C pendant 30 min.

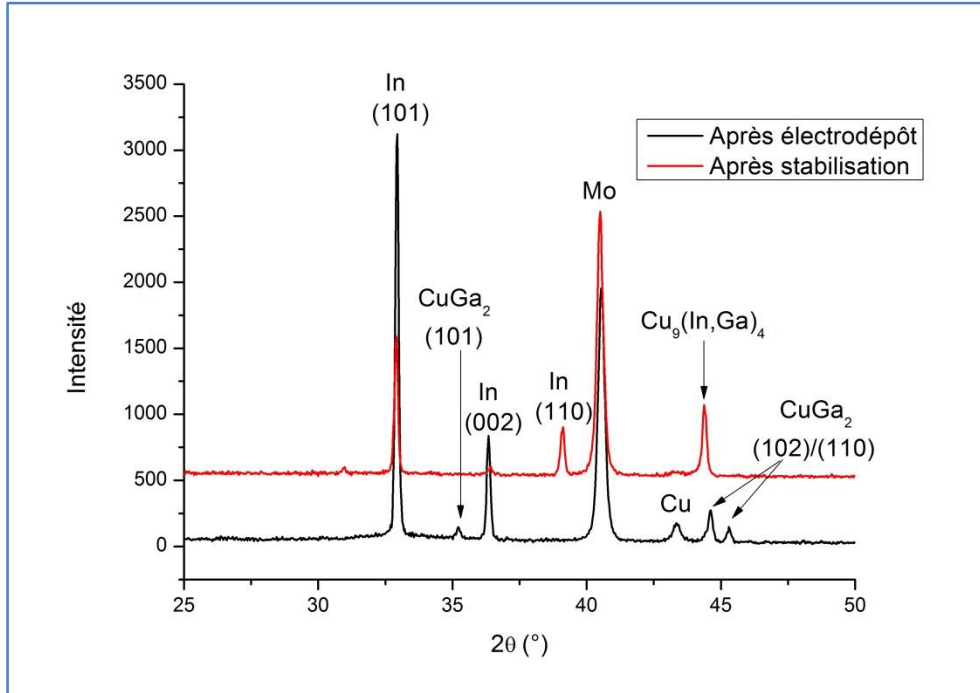


Figure 2-8: Diffractogramme de rayons X d'un précurseur avant et après stabilisation par traitement thermique.

Les échantillons préparés étant pauvre en cuivre (rapport CGI < 1), on retrouve de l'indium non allié en surface du précurseur. On constate cependant un changement d'orientation cristallographique de cette couche d'indium avec l'apparition de pic de diffraction correspondant au plan (110) et une disparition du pic de diffraction du plan (002). Le traitement thermique permet aussi d'homogénéiser l'arrière de la couche en permettant l'incorporation de l'indium dans l'alliage naturellement formé à base de cuivre et de gallium CuGa_2 . Il en résulte la disparition des phases Cu et CuGa_2 au profit d'une phase ternaire $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ comme illustré sur la Figure 2-9.

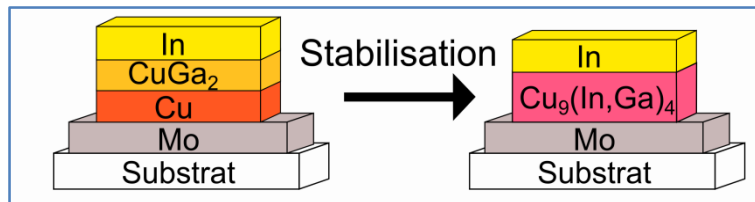


Figure 2-9: Détails de l'empilement électrodéposé avant et après stabilisation.

Par la suite dans chaque étude présentée dans ce manuscrit, chaque précurseur électrodéposé a été soumis à une stabilisation thermique pour qu'il soit exclusivement constitué d'un empilement $\text{Mo}/\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4/\text{In}$.

2.3. Recuit du précurseur

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont basés sur l'utilisation de plusieurs équipements de traitement thermique, tous différents dans leur conception et leur utilisation. Il convient ici de les présenter en détails ainsi que leurs caractéristiques et propriétés propres.

2.3.1. Dépôt d'une couche de sélénium par évaporation thermique

Le sélénium est un élément existant sous trois formes cristallines et deux formes amorphes [133]. Les formes cristallines α (rouge) et β (noire), stables à température ambiante, se transforment en phase γ (grise) lorsqu'elles sont chauffées à 120°C et au-delà. La phase γ est de structure trigonale (groupe d'espace $P3_121$ ou $P3_221$ avec $a = 436.62$ pm et $c = 495.36$ pm) et fond à 221°C ce qui rend l'évaporation thermique du sélénium relativement facile à mettre en œuvre.

Comme énoncé précédemment, une couche de sélénium a été systématiquement déposée au préalable sur les échantillons de taille 15x15 cm² afin d'avoir un approvisionnement en sélénium lors du recuit. L'empilement ainsi formé (précurseur métallique + couche de sélénium) est appelé précurseur SEL pour « Stacked Elemental Layers » et a été obtenu en utilisant un des deux équipements de dépôt de sélénium disponibles.

- Le premier équipement est un évaporateur thermique de type BALZERS BAK760 représenté sur la Figure 2-10, où le substrat est déposé sur un support rotatif face active vers le bas, vers la source d'évaporation. Celle-ci est constituée d'un creuset en molybdène rempli de granules de sélénium, fixé entre deux éléments chauffants. Le substrat n'est pas chauffé lors du processus. Les dimensions maximales des échantillons traités sont 30x60 cm². L'enceinte n'étant pas chauffée, les couches déposées sont amorphes.

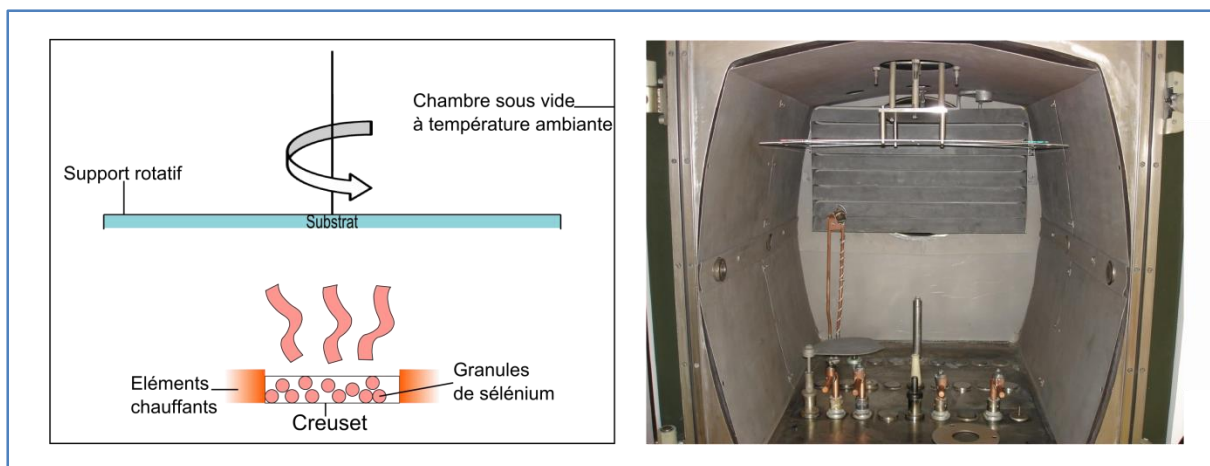


Figure 2-10: Principe et photographie de l'équipement de dépôt de couches de sélénium par évaporation thermique.

- Le deuxième équipement, un prototype Smitovens représenté sur la Figure 2-11, utilise la technique de dépôt par transport de vapeurs (VTD pour « Vapor Transport Deposition »). Le substrat est introduit dans une chambre en graphite chauffée à 150°C où règne une pression proche de l'atmosphère. La chambre est remplie d'un gaz inerte qui évite toute incorporation

d'impuretés lors du dépôt. L'approvisionnement en sélénium se fait via l'injection de vapeurs de sélénium issues d'un évaporateur thermique. L'épaisseur de sélénium déposée est contrôlée directement en modifiant les débits, la vitesse de transfert de l'échantillon et la température de l'évaporateur. Contrairement au premier équipement, celui-ci peut effectuer des dépôts sur des substrats de dimensions industrielles (60x120 cm²). Ces dépôts ont aussi la particularité d'être déjà cristallisés grâce à la température élevée qui règne lors du procédé.



Figure 2-11: Photographie de l'équipement VTD

Une étude a été menée pour caractériser les couches de sélénium déposées via ces deux techniques : le dépôt d'une couche cristallisée par VTD a permis d'obtenir de meilleures performances notamment en limitant les pertes lors du procédé de recuit et en évitant tout défaut surfacique. Pour la suite des expériences, une couche de sélénium cristallisée a été systématiquement utilisée soit en cristallisant lentement une couche amorphe déposée par évaporation soit en utilisant directement des couches déposées par VTD.

2.3.2. Four de recuit

Ce travail de thèse s'est déroulé en parallèle du développement industriel de l'entreprise. En l'espace de 2 ans, les échantillons étudiés ont évolués : d'une taille de laboratoire (15x15 cm²), ils ont débouché à des échantillons de taille industrielle (60x120 cm²), en passant par des tailles intermédiaires (30x60 cm²) pour la ligne pilote. Les appareils de recuit ont donc eux aussi évolués, devenant plus perfectionnés et plus aptes à répondre aux contraintes industrielles.

2.3.2.1. Mode opératoire pour substrats de taille 15x15cm²

Le recuit de substrats de taille 15x15 cm² a été réalisé dans le four de type RTP, illustré sur la Figure 2-12(a) (nous l'appellerons pour la suite four 15x15) dans le cadre de travaux de recherche et développement. Le système de chauffe est assuré par 20 lampes au-dessus et 20 lampes en-dessous à filament tungstène. Afin d'assurer une bonne conduction thermique, l'échantillon de taille maximale

15x15cm² est placé dans un suscepteur en graphite visible sur la Figure 2-12(b) et l'ensemble est recouvert d'un couvercle en graphite ou en quartz. Cette chambre de réaction est disposée sur des picots en quartz dans l'enceinte du four. Celle-ci est constituée de deux hublots en quartz pour les faces avant et arrière, laissant ainsi passer le rayonnement des lampes alors que les parois de l'enceinte sont en aluminium et refroidies par une circulation d'eau tout le long du procédé pour éviter une chauffe excessive des pièces. L'ensemble du dispositif est schématisé sur la Figure 2-13.

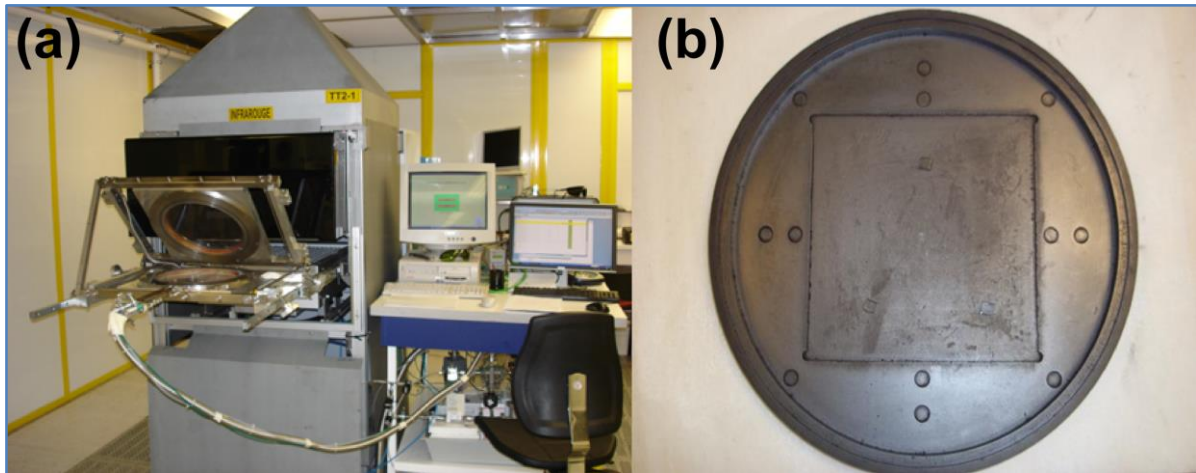


Figure 2-12: (a) Photographie du four 15x15. (b) Photographie du suscepteur en graphite pour des échantillons de taille 15x15cm².

Le taux d'oxygène présent lors du recuit pouvant impacter grandement les performances du dispositif [134], l'enceinte du four est purgée plusieurs fois de suite avant tout procédé de recuit pour éliminer l'oxygène présent. A la fin du procédé de recuit, de nouveaux cycles de purge de l'enceinte sont effectués pour éliminer les restes de vapeurs de sélénium ou de soufre dans l'enceinte.

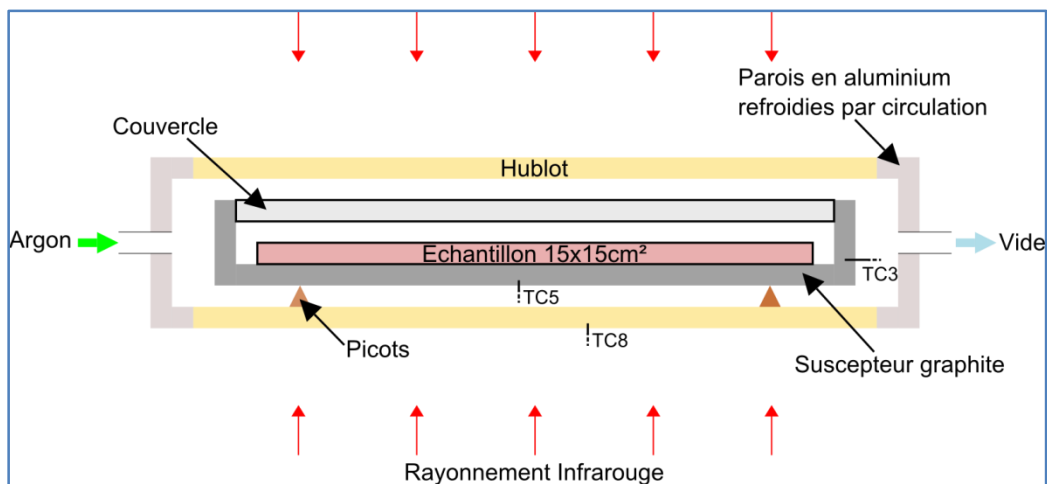


Figure 2-13: Schéma de l'enceinte du four 15x15.

Le suivi des températures lors du procédé, illustré sur la Figure 2-14, est garanti par trois thermocouples (TC) disposés en divers endroits comme indiqué sur la Figure 2-13. Le premier thermocouple nommé TC8 est disposé sous la surface du hublot de la face arrière et permet de contrôler la température de celui-ci pour éviter une fatigue excessive du matériau. Un deuxième thermocouple, TC5, est situé dans l'enceinte du four et vient toucher directement la face arrière du suscepteur graphite tandis qu'un troisième TC3 est directement inséré dans le suscepteur en graphite à l'aide d'un trou effectué dans la tranche.

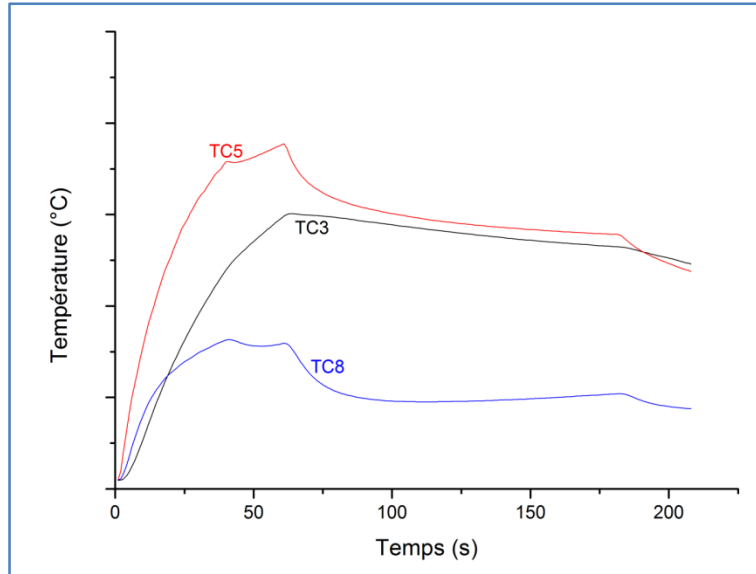


Figure 2-14: Exemple de profils thermiques employés lors du recuit d'échantillons de taille 15x15cm²

Une fois l'échantillon placé dans l'enceinte et les opérations de purge effectuées, le procédé de recuit peut être lancé. Plusieurs types de profil thermique peuvent être utilisés avec des températures de recuit plus ou moins élevées, des stabilisations plus ou moins longues à une température donnée, des montées en température plus ou moins rapides, des profils avec des paliers de température intermédiaires et des refroidissements contrôlés ou non... Chaque profil a un impact sur la qualité de l'absorbeur et doit être étudié et optimisé en détails.

Une certaine quantité de sélénium ou de soufre est déposée dans l'enceinte avant le début du recuit et constituera le seul approvisionnement :

- Dans le cas d'une sulfuration, l'approvisionnement en soufre est effectué via un dépôt de poudre de soufre autour du substrat qui lors de la montée en température se sublime. Les vapeurs réagissent alors avec le précurseur métallique pour former la couche d'absorbeur.
- Lors d'une sélénisation, ne pouvant pas utiliser de poudre de sélénium pour des raisons de sécurité et de contamination de l'enceinte réactionnelle, l'approvisionnement est assuré par une couche de sélénium évaporé au préalable sur le précurseur via une évaporation thermique ou par VTD. Typiquement des couches de sélénium d'épaisseur de 300 à 3000 nm ont été utilisées et ont permis un contrôle indirect sur la quantité de sélénium disponible pendant le traitement thermique.

2.3.2.2. Four de recuit pour substrat 60x120 cm²

Le four de recuit industriel pour substrat de taille 60x120 cm², illustré sur la Figure 2-15, est un prototype développé par l'entreprise Smitovens. Contrairement au four 15x15, un approvisionnement en sélénium est possible lors du recuit, sous forme de vapeurs de sélénium élémentaire. On peut alors supprimer l'étape de dépôt d'une couche de sélénium préalable. L'absence de gaz hydrogénés H₂Se ou H₂S limite la toxicité du procédé, ce qui permet un développement et une optimisation des procédés en toute sécurité. Cet équipement a été principalement utilisé pour l'optimisation de l'étape de sélénisation à travers divers DOE (Design Of Experiment).

Le four, représenté sur la Figure 2-16, est un équipement imposant, long d'une vingtaine de mètres. Il est constitué de plusieurs chambres ayant chacune une température et une atmosphère propres,

contrôlées respectivement par des éléments chauffants et des flux de gaz inertes indépendants. Certaines chambres où les injections de vapeurs de sélénium et/ou de soufre sont possibles, permettent de réaliser la sélénisation et la sulfuration du précurseur. En modifiant les spécificités de chaque chambre, de nombreux procédés sont réalisables avec des profils thermiques différents, des pressions de vapeurs de sélénium ou de soufre variées, des refroidissements rapides ou lents.



Figure 2-15: Photographie du four de recuit pour substrat 60x120 cm².

Le fonctionnement d'un procédé de recuit standard peut être décrit de la façon suivante. Le substrat est tout d'abord introduit dans une chambre dite de chargement, où des cycles de pompage de l'atmosphère et de purge permettent d'obtenir une atmosphère contrôlée. Par la suite, le substrat est introduit dans une chambre où il est chauffé et sélénisé. Le sélénium est apporté sous forme de vapeurs élémentaires de la même manière que dans le cas d'un dépôt par VTD. Dans les compartiments suivants, le substrat peut subir un recuit sous une atmosphère inerte et/ou une sulfuration. Une fois le procédé d'élaboration de la couche CIGS fini, le substrat est refroidi progressivement dans diverses chambres maintenues à des températures intermédiaires. Finalement, le substrat est introduit dans une dernière chambre, dite de déchargement où l'atmosphère est purgée plusieurs fois des résidus de vapeurs de sélénium et/ou de soufre puis il est sorti de l'équipement.

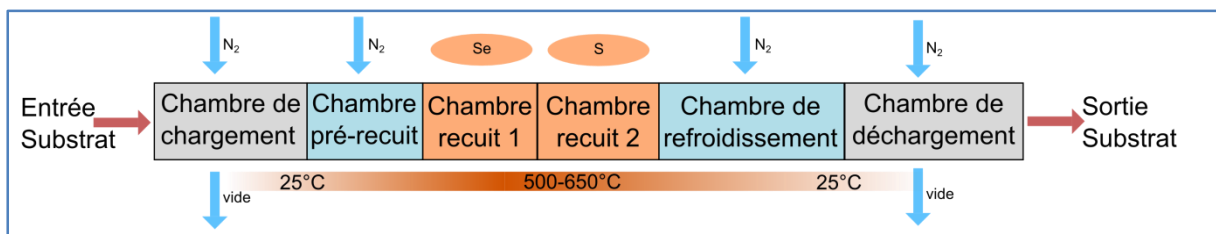


Figure 2-16: Schéma de fonctionnement du four de recuit de substrat 60x120 cm² lors d'un procédé standard.

2.3.2.3. Four de recuit pour substrat 30x60 cm²

Ce four que l'on appellera four 30x60 a pour objectif premier de tester de nouveaux procédés de recuit et de nouvelles optimisations sans impacter la ligne de production standard. Il est photographié sur la Figure 2-17. Conçu lui aussi par l'entreprise Smitovens, il reprend une structure proche de celle du four 60x120 avec un ensemble de chambres personnalisables d'un point de vue thermique et atmosphérique. Une des principales différences avec le four 60x120 réside dans le fait que les échantillons sont chargés et déchargés dans la même zone. Cet équipement a été spécifiquement utilisé dans ce travail de thèse pour étudier l'incorporation du soufre dans les absorbeurs CIGS et l'élaboration de composés pentanaires Cu(In,Ga)(S,Se)₂.



Figure 2-17: Photographies du four de recuit pour substrat de taille 30x60 cm².

Un procédé standard de recuit se déroule ainsi : une plaque est introduite dans une chambre où des cycles de pompage de l'atmosphère et de purge sont réalisés. Elle est ensuite directement envoyée dans la chambre de sélénsation où l'injection de vapeurs de sélénium a lieu. Une fois l'étape de sélénsation terminée, l'échantillon peut subir une étape supplémentaire dans une chambre adjacente, comme par exemple une sulfuration. Une fois la couche d'absorbeur formée, l'échantillon est déplacé vers diverses chambres maintenues à des températures intermédiaires afin de maîtriser le refroidissement. Le procédé est résumé sur la Figure 2-18.

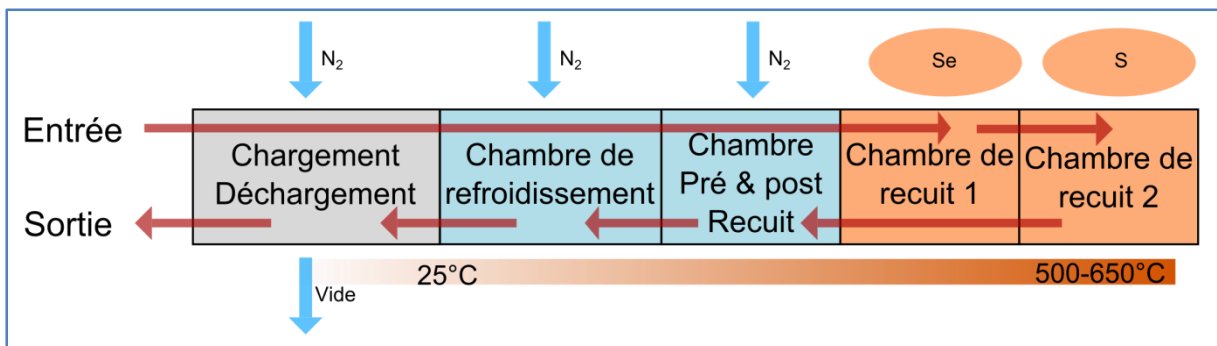


Figure 2-18: Schéma de fonctionnement du four 30x60 lors d'un procédé de recuit standard.

2.4. Enjeux et problématique

La technologie développée par Nexcis est donc basée sur un procédé de fabrication d'absorbeur CIGS en deux étapes. Bien que ce procédé possède de nombreux avantages économiques, l'efficacité des modules produits est encore trop faible pour qu'il soit réellement compétitif avec des procédés de coévaporation produisant à l'heure actuelle les meilleurs absorbeurs CIGS sur le marché.

Les travaux de caractérisation effectués sur ces absorbeurs CIGS coévaporés [31][135] ont permis de mettre en évidence des critères de qualité optiques, électroniques et cristallographiques pour ces couches. Ces critères de référence sont ceux auxquels les absorbeurs CIGS élaborés par des procédés en deux étapes doivent tendre afin de réduire les écarts de performances entre les deux technologies.

Il y a, tout d'abord, une grande tolérance au niveau de la composition chimique des absorbeurs préparés par des procédés de coévaporation mais expérimentalement, les meilleurs rendements ont été obtenus pour des rapports de cuivre sur indium et gallium $[Cu]/[In]+[Ga]$, compris entre 0.80 et 0.95 et des rapports $[Ga]/[Ga]+[In]$ compris entre 0.30 et 0.35. La quantité de sélénium et/ou de soufre incorporée dépend énormément de la formation excessive ou non d'une couche $Mo(S,Se)_2$ mais généralement le rapport $([Se]+[S])/([Cu]+[In]+[Ga])$ ne dépasse pas 1.1.

Au niveau de la morphologie des couches, les grains de CIGS doivent être les plus gros possible afin de promouvoir la mobilité des porteurs de charge au sein de l'absorbeur. Typiquement, les absorbeurs présentant des rendements supérieurs à 19% ont des grains de l'ordre de 2 μm . D'après Powalla et al. [136], la formation d'une couche de grains plus petits à l'arrière de l'absorbeur due à une composition en gallium plus élevée ne cause pas forcément de pertes optoélectroniques et de petits trous ont même été remarqués à l'interface avec le molybdène sur des dispositifs à haut rendement.

Alors que l'orientation préférentielle de la couche de CIGS ne serait a priori pas primordiale [136], il est remarquable que les absorbeurs de haute qualité montrent tous une orientation préférentielle selon le plan (112). En revanche, l'évolution du gap optique au sein de la couche est quant à elle déterminante : comme énoncé précédemment, les absorbeurs préparés par coévaporation présentent un profil de gap optique particulier en « v », appelé aussi « notch » illustré sur la Figure 2-19.

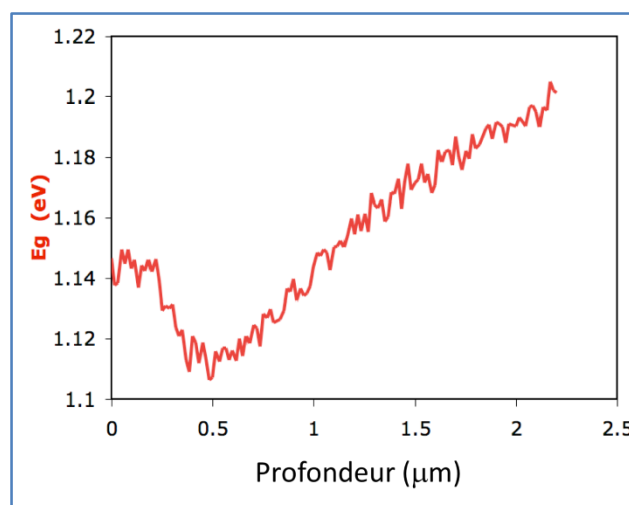


Figure 2-19: Profil du gap optique d'un absorbeur CIGS d'une cellule solaire à 20% de rendement de conversion.

Ce type de profil de gap est optimal pour plusieurs raisons. Tout d'abord, un gap plus élevé au niveau de la jonction pn réduit la densité de porteurs de charge et ainsi diminue le risque de recombinaisons

dans la zone de charge d'espace. Le gap plus faible dans le volume de la couche, permet d'exploiter le spectre solaire pour des longueurs d'onde élevées tandis que l'augmentation du gap à l'arrière de la couche crée un champ en face arrière (BSF pour « Back Surface Field ») qui repousse les porteurs de charge vers la jonction et empêche leur recombinaison à l'interface avec le contact arrière [137].

La quantité d'impuretés dans la couche a aussi un rôle important. Comme on l'a énoncé au *Chap1.4.2.*, 0.1%at de sodium dans la couche CIGS accroît les performances optoélectroniques de l'absorbeur. Il faut donc assurer une incorporation du sodium contrôlée lors de la formation du matériau. De même, la présence d'oxygène a un impact sur les résultats électriques[138][84]. En passivant les lacunes de sélénium aux joints de grains, il permet une élimination des centres de recombinaison et facilite le transport des charges. En revanche, en passivant les lacunes de cuivre et de sélénium à la surface de l'absorbeur il peut diminuer le dopage naturel de la couche et favoriser des recombinaisons au niveau de la jonction. Maîtriser cette oxydation est donc nécessaire. Enfin, bien que peu de données soient disponibles sur la contamination en carbone de la couche CIGS, il est certain qu'un taux le plus faible possible doit être maintenu.

La problématique de ce travail est donc d'optimiser ce procédé d'élaboration en deux étapes afin d'obtenir des absorbeurs CIGS à haut rendement en prenant comme référence de travail les propriétés des absorbeurs obtenus par des procédés de coévaporation : une composition chimique précise, de larges grains, une orientation cristalline préférentielle, un profil de gap optique en « v » et une quantité d'impuretés contrôlée. Sans oublier que cette optimisation devra être industriellement et économiquement viable.

Chapitre 3

Etude des mécanismes réactionnels lors de l'élaboration d'absorbeur CIGS à partir de précurseurs électrodéposés

1. ETAT DE L'ART DES MECANISMES REACTIONNELS.....	68
1.1. Diagrammes de phases	68
1.1.1. Le système Cuivre-Indium	68
1.1.2. Le système Cuivre-Indium-Gallium	69
1.1.3. Le système Cuivre-Sélénium.....	70
1.1.4. Le système Indium-sélénium.....	71
1.1.5. Le système gallium-sélénium	72
1.1.6. Composés observables lors de la formation d'absorbeur CIGS.....	73
1.2. Aspect thermodynamique	74
1.3. Mécanismes de formation d'absorbeur CIGS	76
2. SELENISATION DE PRECURSEURS ELECTRODEPOSES	77
2.1. Avant-propos	77
2.2. Système Cu-In	78
2.3. Système Cu-Ga.....	82
2.4. Système Cu-In-Ga	87
2.5. Résumé des réactions de formation	91
3. DISCUSSION	92
4. CONCLUSION	96

La synthèse de composé chalcopyrite de type CIGS est une opération très complexe qui nécessite une étude des diverses réactions chimiques et des nombreux mécanismes de formation pouvant avoir lieu lors du procédé. Une connaissance approfondie de ces mécanismes permet, d'une part une optimisation et une amélioration des paramètres optoélectroniques et cristallographiques du matériau en favorisant ou non tel ou tel chemin réactionnel et, d'autre part un meilleur contrôle de la formation de la couche en détectant quels paramètres du procédé sont à optimiser finement.

Des travaux préexistants [139][140] ont démontré que lors de la formation d'une couche de CIGS, des composés intermédiaires se forment, des binaires à base de sélénium. Il convient donc de présenter ici en premier lieu un état de l'art des mécanismes réactionnels pour la formation d'absorbeur CIGS à travers les diagrammes de phases des principaux systèmes mis en jeu, les réactions chimiques qui y sont associées ainsi que leur thermodynamique. Par la suite nous nous intéresserons à l'étude de plusieurs précurseurs électrodéposés qui ont été recuits dans le cadre de cette thèse pour obtenir divers composés chalcopyrites. Les mécanismes réactionnels identifiés feront l'objet d'une discussion.

1. Etat de l'art des mécanismes réactionnels

1.1. Diagrammes de phases

Les recuits étudiés ont pour objet la sélénisation de précurseurs électrodéposés à base de cuivre, d'indium et de gallium. Nous présenterons tout d'abord le système à base de cuivre, d'indium et de gallium puis les trois sous-systèmes que chaque composé forme avec le sélénium.

1.1.1. Le système Cuivre-Indium

Le système cuivre-indium est présenté sur la Figure 3-1 d'après les travaux de H. Okamoto [141]. A température ambiante, le diagramme met en évidence cinq composés stables : les composés élémentaires Cu et In ainsi que des phases $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, η et δ correspondant respectivement aux compositions $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ et Cu_7In_3 . Ceux-ci se modifient à plus haute température : la phase η se transforme en phase η' vers 306°C tandis que la phase δ se décompose en phase γ à partir de 620°C . A cette température apparaît aussi une nouvelle phase β pour des compositions atomiques en indium comprise entre 18 et 23%. Nos études n'ont pas permis de mettre en évidence ces trois phases car nos précurseurs, bien que portés à haute température, réagissaient rapidement avec l'atmosphère sélénium pour former de nombreux composés sélénisés. En revanche, alors que la stabilité du composé $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ à température ambiante est sujette à discussion [142], il a été clairement identifié à de nombreuses reprises dans nos travaux aussi bien à température ambiante qu'à des températures plus élevées.

Il convient enfin de préciser qu'il existe une phase métastable CuIn_2 , composé dit de Keppner [143], qui se forme naturellement dans des couches à base de cuivre et d'indium. Ce composé a été lui-aussi observé et indexé lors de nos travaux.

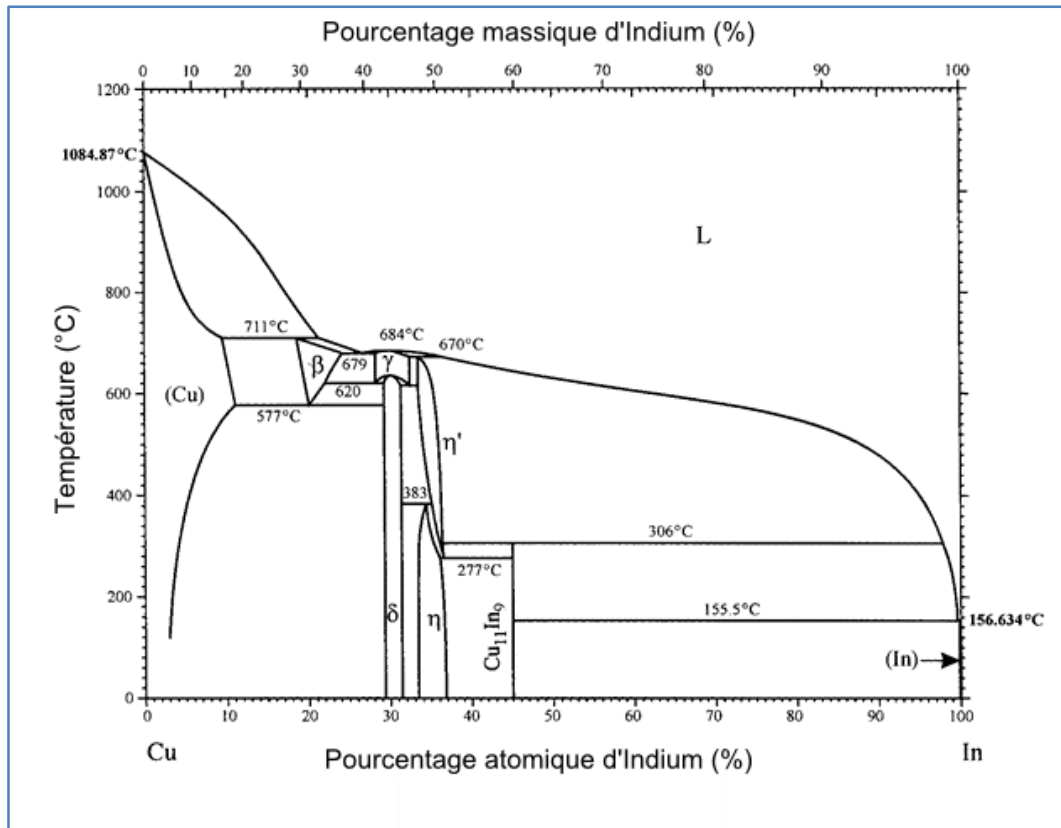


Figure 3-1: Diagramme de phases du système cuivre-indium.

1.1.2. Le système Cuivre-Indium-Gallium

L'ajout de gallium modifie les phases généralement présentes à température ambiante dans un précurseur cuivre-indium. Comme énoncé au **Chap2.2.2**, le gallium diffuse très rapidement pour former des alliages à base de cuivre. Les phases identifiées à température ambiante sont alors CuGa_2 , Cu_9Ga_4 et les composés élémentaires Cu et In. L'augmentation de la température a pour principale conséquence une incorporation de l'indium de plus en plus importante dans l'alliage cuivre-gallium provoquant une homogénéisation de la couche. Les phases présentes dans la couche dépendent ainsi énormément de la valeur des rapports CGI et GGI comme illustré sur la Figure 3-2.

D'après Purwins et al. [144], pour des températures supérieures à 350°C et pour des rapports CGI de l'ordre de 0.92 et GGI compris entre 0.15 et 0.31, la composition de la couche tend à s'homogénéiser avec l'apparition de deux phases ternaires $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ et $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$.

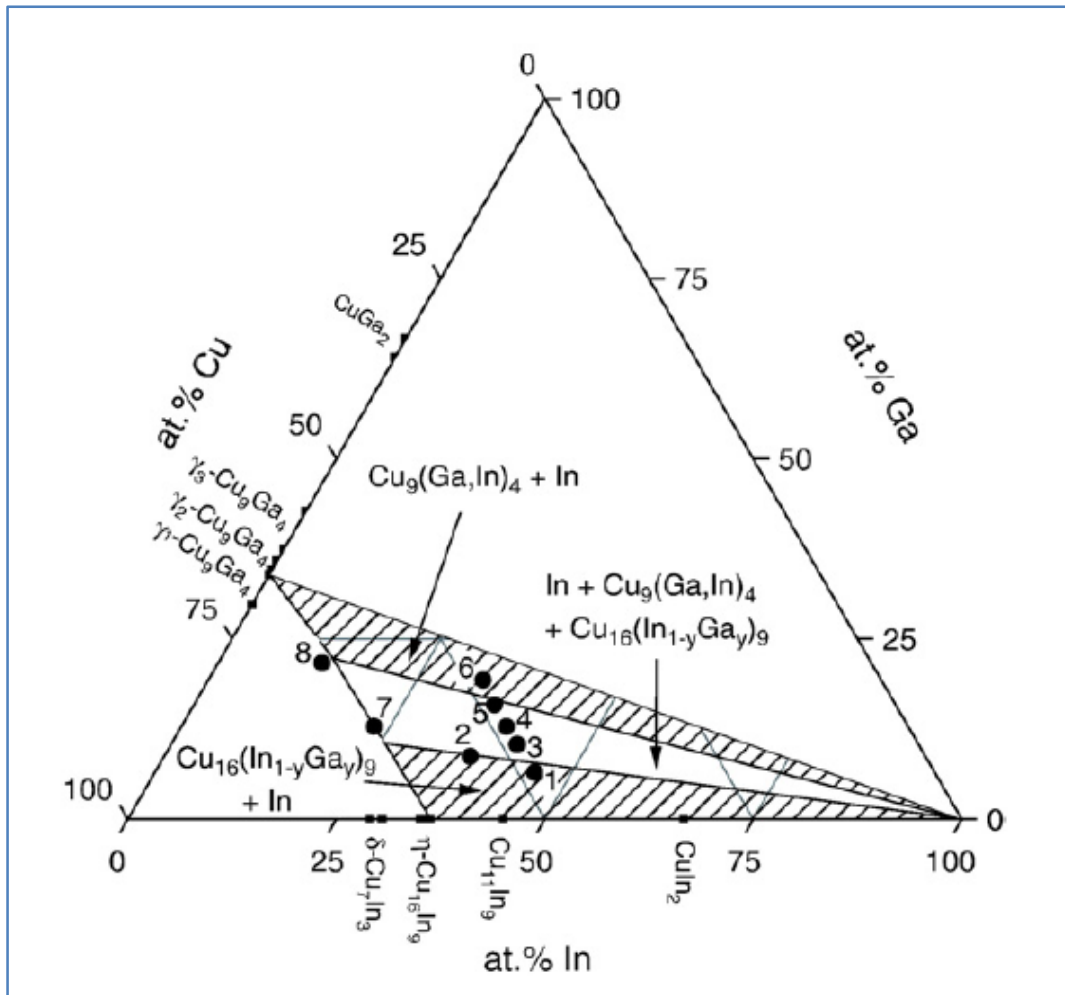


Figure 3-2: Diagramme ternaire du système Cu-In-Ga valable pour des températures de 25° à 350°C.

1.1.3. Le système Cuivre-Sélénium

Le diagramme de phase du système binaire cuivre-sélénium est représenté sur la Figure 3-3 d'après [56]. Les composés binaires à base de cuivre et de sélénium stables à température ambiante, comprennent le composé α -Cu_{2-x}Se orthorhombique stable jusqu'à 120-130°C, le composé β -Cu_{2-x}Se cubique faces centrées stable jusqu'à 1000°C, le composé Cu₃Se₂ stable jusqu'à 112°C et des composés riches en sélénium tels que α -CuSe et CuSe₂. Le composé Cu₅Se₃ (qui a souvent été mal indexé sous la forme Cu₃Se₂ par le passé) se décompose thermiquement à 120°C via la réaction $\text{Cu}_5\text{Se}_3 \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuSe}$. Cette température étant largement en dessous de la température de fusion du sélénium (221°C) à partir de laquelle la majorité des binaires sélénides apparaissent lors de la formation d'absorbeur CIGS, on ne tiendra pas compte de ce composé dans nos études.

Les composés CuSe₂ et CuSe fondent péritectiquement à 342°C et 377°C respectivement. Le seul composé binaire stable jusqu'à une température de 1130°C dans sa composition stœchiométrique est Cu₂Se.

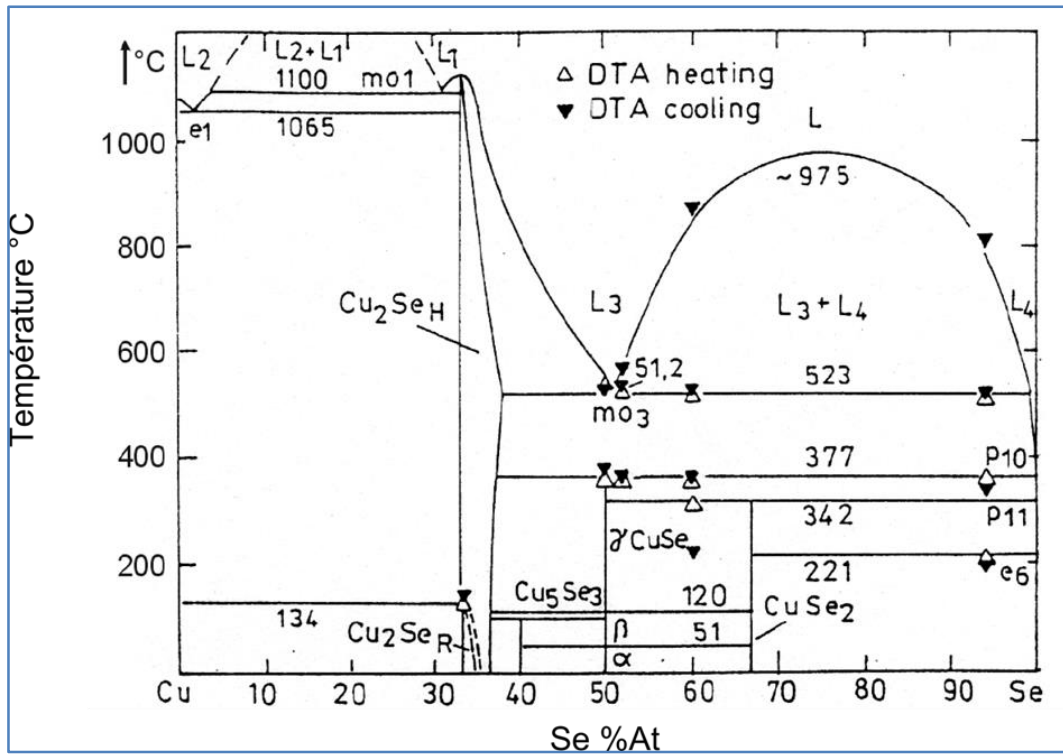


Figure 3-3: Diagramme de phases du système cuivre-sélénium.

1.1.4. Le système Indium-sélénium

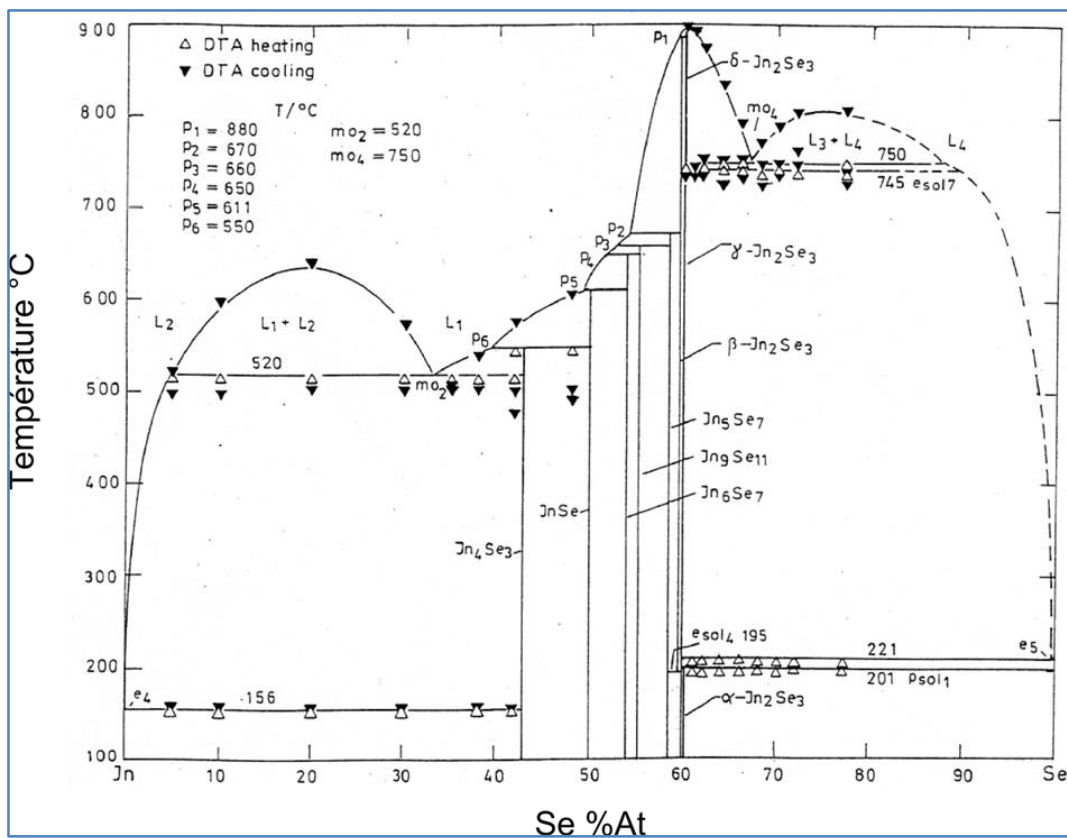


Figure 3-4: Diagramme de phases du système indium-sélénium.

La Figure 3-4 représente le diagramme de phases du système binaire indium-sélénium d'après [56]. Il existe six composés binaires à base d'indium et de sélénium stables à température ambiante : In_4Se_3 (ou anciennement In_2Se), InSe , In_6Se_7 , $\text{In}_9\text{Se}_{11}$, In_5Se_7 et In_2Se_3 . Les cinq premiers composés fondent péritectiquement, seul In_2Se_3 fond de façon congruente. Ils sont tous stables jusqu'à des températures assez élevées (500°C environ). Au-delà de 500°C , des changements de forme (polymorphismes) ont lieu pour la phase InSe et In_2Se_3 mais n'ont pas été observés pour les phases $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ et In_5Se_7 .

1.1.5. Le système gallium-sélénium

Dans le diagramme de phases de système binaire gallium-sélénium [145] représenté sur la Figure 3-5, seuls deux composés existent : GaSe et Ga_2Se_3 . Ces deux composés sont stables jusqu'à leur température de fusion, 938°C et 1005°C respectivement. Au fur et à mesure de l'élévation de la température, ils subissent tous les deux des transformations polymorphiques.

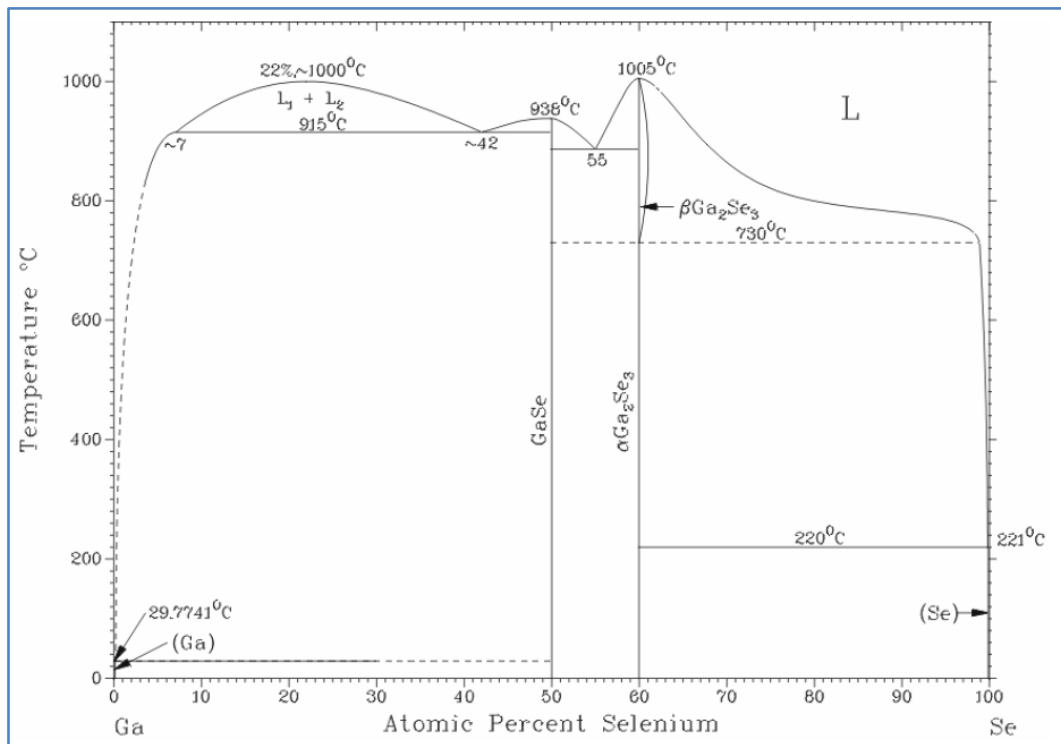


Figure 3-5: Diagramme de phases du système gallium-sélénium.

La Figure 3-6 résume l'ensemble des domaines d'existence de tous les composés présentés dans ces diagrammes de phases.

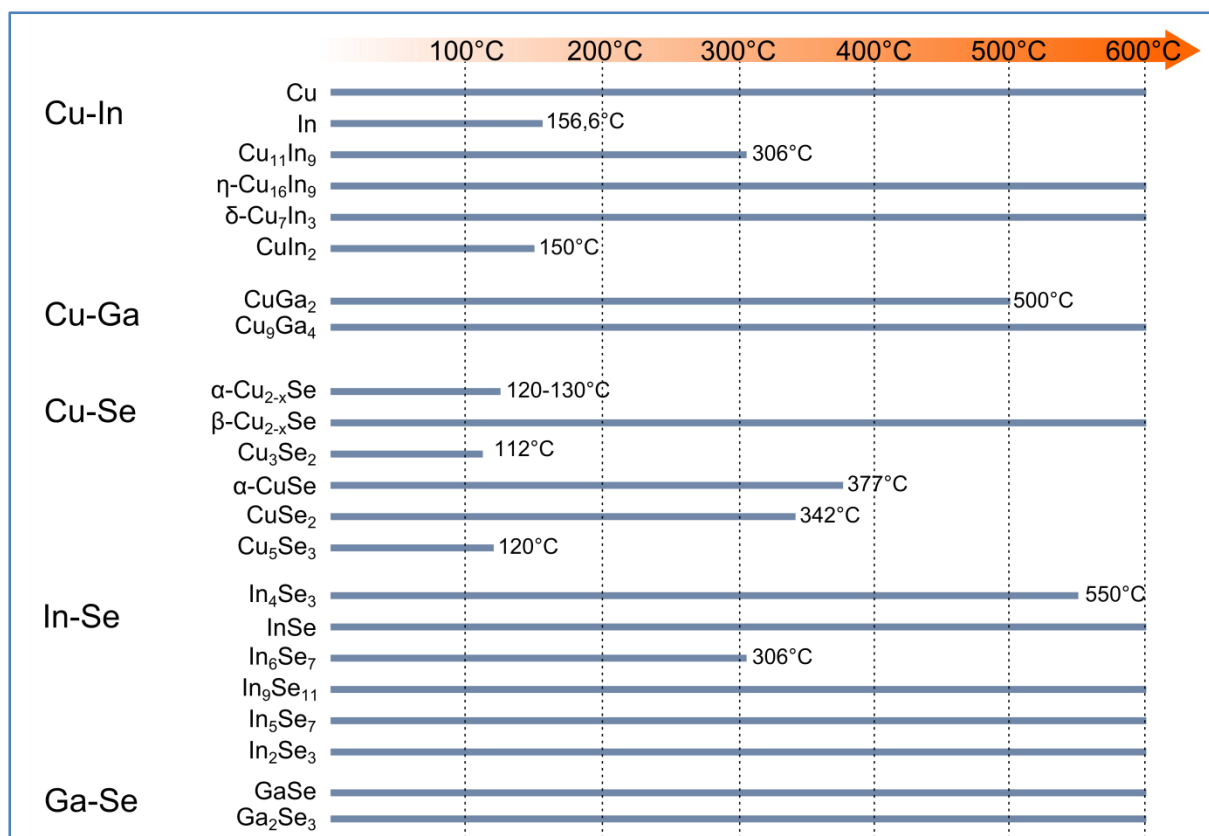


Figure 3-6: Domaine d'existence des principaux composés pouvant se former lors de l'élaboration de couches CIGS.

1.1.6. Composés observables lors de la formation d'absorbeur CIGS

Le Tableau 3-1 résume les propriétés cristallographiques des principaux composés utilisés pour la fabrication d'absorbeur CIGS ainsi que celles des phases binaires et ternaires pouvant se créer lors des mécanismes de formation. La structure et le groupe d'espace de la phase sont indiqués ainsi que les paramètres de maille. Ces informations sont issues soit de publications référencées soit de fiches JCPDS (pour Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Phase	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Référence Fiche JCPDS
Mo	Cubique	Im3m	a=3,1472	42-1120
Cu	Cubique	Fm-3m	a=3,615	04-0836
In	Quadratique	I4/mmm	a=b=3,2517; c=4,9459	05-0642
Se	Hexagonale	P312 1	a=b=4,3662; c=4,9536	06-0362
Cu ₁₁ In ₉	Monoclinique	C2/m	a=12,814; b=4,354; c=7,353 β=54,49°	41-0883
η-Cu ₁₆ In ₉	Orthorhombique	Non déterminé	a=34,194; b=7,395; c= 5,262	26-0522
δ-Cu ₇ In ₃	Triclinique	P-1	a=10,071; b=9,126; c=6,724; α=90,22°; β=82,84°; γ = 106,81°	65-2249
Cu ₉ In ₄	Cubique	P-43m	a=b=c=9,097	42-1476
CuIn	Monoclinique	P21/m	a=7,191; b=14,499; c=10,28 α=γ=90°; β=133,79°	35-1150
CuIn ₂	Quadratique	I4/mcm	a=b=6,645; c=5,376	[143]
CuGa ₂	Tetragonale	P4/mmm	a=b=2,83; c=5,839	25-0275
Cu ₉ Ga ₄	Cubique	P-43m	a=b=c=8,747	71-0458
MoSe ₂	Hexagonale	P63/mmc	a=b=3,289; c=12,927	[146]
CuSe ₂	Orthorhombique	Pnmm	a=5,024; b=6,194; c=3,745	19-0400
α-Cu _{2-x} Se	Orthorhombique	Non déterminé	a=13,807; b=20,393; c=3,923	47-1448
β-Cu _{2-x} Se	Cubique	Fm-3m	a=b=c=5,852	04-0839
α-CuSe	Hexagonale	P63/mmc	a=b=3,94; c=17,25	06-0427
β-CuSe	Orthorhombique	Cmcm	a=3,948; b=6,958; c=17,239	27-0184
γ-CuSe	Hexagonale	P63/mmc	a=b=3,984; c=17,288	27-0185
GaSe	Hexagonale	P-6	a=b=3,742; c=15,919; γ=120°	65-1976
GaSe	Rhomboédrique	R3m	a=b=3,81; c=24,1; γ=120°	44-0930
GaSe	Hexagonale	P63mc	a=b=3,755; c=31,99; γ=120°	29-0628
Ga ₂ Se ₃	Cubique	F-43m	a=b=c=5,429	05-0724
Ga ₂ Se ₃	Monoclinique	Cc	a=6,6608; b=11,6516; c=6,6491 β=108,84°	44-1012
α-In ₂ Se ₃	Hexagonale	P63	a=b=16,06; c=19,28	20-0493
β-In ₂ Se ₃	Rhomboédrique	R-3m	a=b=3,9933; c=28,391	45-1041
γ-In ₂ Se ₃	Hexagonale	P61	a=b=7,1286; c=19,382	40-1407
In ₄ Se ₃	Orthorhombique	Pnmm	a=15,297; b=12,308; c=4,081	51-0808
In ₆ Se ₇	Monoclinique	P21	a=9,433; b=4,063; c=18,378 α=90°; β=γ=109,34°	25-0385
InSe	Rhomboédrique	R3m	a=b=4,002; c=24,946	42-0919
α-CuInSe ₂	Tetragonale	I-42d	a=b=5,782; c=11,619	40-1487
α-CuGaSe ₂	Tetragonale	I-42d	a=b=5,612; c=11,032	35-1100
δ-CuInSe ₂	Cubique	F-43m	a=b=c=5,86	23-0207
CuIn ₃ Se ₅	Tetragonal	P-42c	a=b=5,7541; c=11,538	51-1221

Tableau 3-1: Propriétés cristallographiques des phases attendues lors de la sélénisation d'un précurseur Cu-In-Ga

1.2. Aspect thermodynamique

Les mécanismes de formation d'un absorbeur CIGS ont été étudiés d'un point de vue thermodynamique par Li et al [147], Cahen et Noufi [148] et Hergert [149]. Les valeurs présentées dans cette partie sont

une compilation de leurs travaux respectifs et vont nous permettre de mieux identifier les réactions prépondérantes.

Afin de savoir comment va évoluer un système chimique, il faut s'intéresser aux énergies de Gibbs de ces réactions, c'est-à-dire à la variation de leur enthalpie libre ΔG , donnée par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq.2-1}$$

avec T la température du système, ΔH la variation d'enthalpie et ΔS la variation d'entropie du système. Comme on est en présence de phase solide ou liquide, on peut utiliser l'approximation $\Delta S \approx 0$ d'où $\Delta G \approx \Delta H$. Si on considère la réaction chimique :



la variation d'enthalpie de cette réaction est égale à :

$$\Delta H(\text{réaction}) = \sum\{\Delta H(\text{produits})\} - \sum\{\Delta H(\text{réactants})\} \quad \text{Eq.2-3}$$

Toute réaction chimique ne peut progresser que si l'enthalpie libre du système réactionnel diminue et une réaction chimique sera d'autant plus prépondérante que cette diminution est grande. Les valeurs de ΔH des principaux systèmes rencontrés lors de la synthèse d'une couche d'absorbeur CIGS sont répertoriées dans le Tableau 3-2 [149].

Réaction	Système chimique	ΔH (kJ/mol)
1	$2 \text{ Cu} + \text{Se} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}$	-59
2	$\text{Cu} + \text{Se} \rightarrow \text{CuSe}$	-40
3	$\text{Cu} + 2 \text{ Se} \rightarrow \text{CuSe}_2$	-22
4	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Se} \rightarrow 2 \text{ CuSe}$	-21
5	$\text{Cu}_2\text{Se} + 3 \text{ Se} \rightarrow 2 \text{ CuSe}_2$	-9
6	$\text{CuSe} + \text{Se} \rightarrow \text{CuSe}_2$	-3
7	$4 \text{ In} + 3 \text{ Se} \rightarrow \text{In}_4\text{Se}_3$	-121
8	$\text{In} + \text{Se} \rightarrow \text{InSe}$	-120
9	$6 \text{ In} + 7 \text{ Se} \rightarrow \text{In}_6\text{Se}_7$	-111
10	$2 \text{ In} + 3 \text{ Se} \rightarrow \text{In}_2\text{Se}_3$	-90
11	$\text{In}_4\text{Se}_3 + \text{Se} \rightarrow 4 \text{ InSe}$	-116
12	$3 \text{ In}_4\text{Se}_3 + 5 \text{ Se} \rightarrow 2 \text{ In}_6\text{Se}_7$	-91
13	$\text{In}_4\text{Se}_3 + 3 \text{ Se} \rightarrow 2 \text{ In}_2\text{Se}_3$	-59
14	$6 \text{ InSe} + \text{Se} \rightarrow \text{In}_6\text{Se}_7$	-54
15	$2 \text{ InSe} + \text{Se} \rightarrow \text{In}_2\text{Se}_3$	-31
16	$\text{In}_6\text{Se}_7 + 2 \text{ Se} \rightarrow 3 \text{ In}_2\text{Se}_3$	-20
17	$\text{Ga} + \text{Se} \rightarrow \text{GaSe}$	-159
18	$2 \text{ Ga} + 3 \text{ Se} \rightarrow \text{Ga}_2\text{Se}_3$	-146
19	$2 \text{ GaSe} + \text{Se} \rightarrow \text{Ga}_2\text{Se}_3$	-121

Tableau 3-2: Variation de l'enthalpie de divers systèmes chimiques rencontrés lors de l'élaboration d'absorbeur CIGS.

Il est intéressant de constater que le composé à base de cuivre se formant prioritairement est Cu_2Se et qu'il peut par la suite se décomposer pour former le composé $CuSe$. En ce qui concerne les binaires à base d'indium et de sélénium, le composé In_4Se_3 se forme en premier et se transforme ensuite en $InSe$. Enfin, le gallium est sélénisé sous forme de $GaSe$ qui est transformé en Ga_2Se_3 .

Lors de la formation d'un absorbeur CIGS, les principaux binaires théoriquement observés sont $CuSe$, $InSe$ et Ga_2Se_3 . Expérimentalement, ce n'est pas le cas car d'autres paramètres de procédé entrent en jeu et modifient l'ordre de priorité des réactions chimiques.

1.3.Mécanismes de formation d'absorbeur CIGS

Nous nous intéresserons dans cette partie aux mécanismes réactionnels relatifs à la sélénisation d'un empilement élémentaire de couches $Cu/In/Ga/Se$ lors d'un procédé de fabrication en deux étapes. Bien que les cas spécifiques de précurseurs binaires tels que $CuSe/InSe$ ou de procédés de coévaporation ne soient pas abordés, les principes réactionnels présentés ici sont semblables quelques que soient le système considéré. Nous nous appuyerons sur les réactions listées dans le Tableau 3-2.

Considérons le cas idéal d'un précurseur constitué d'un empilement de couches élémentaires $Cu/In/Ga/Se$ et présentant deux phases métalliques : $Cu_{11}(In,Ga)_9$ et $Cu_9(In,Ga)_4$. Dès que la température de recuit atteint $221^\circ C$, la couche de sélénium fond et les premiers composés sélénisés peuvent apparaître. L'approvisionnement en sélénium plus ou moins important impose la formation de tel ou tel binaire. En présence d'un déficit de sélénium, le premier binaire à base de cuivre formé est le plus pauvre en sélénium Cu_2Se . Si l'approvisionnement en sélénium est plus conséquent, la phase $CuSe$ peut se former et sous un excès de sélénium, le composé $CuSe_2$ est observé. En revanche quelle que soit la quantité de sélénium disponible lors de la réaction, le composé In_4Se_3 est toujours le premier binaire à base d'indium à être formé. Or d'après les données thermodynamiques énoncées dans la partie précédente, les composés Cu_2Se , $CuSe_2$ et In_4Se_3 ne sont pas thermodynamiquement stables et vont se décomposer en $CuSe$ et $InSe$ respectivement via les réactions 4, 6 et 11 du Tableau 3-2.

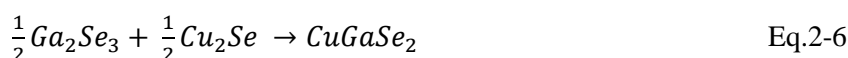
La formation du ternaire $CuInSe_2$ commence dès $221^\circ C$, c'est-à-dire dès la formation des composés binaires. Pour des températures inférieures à $377^\circ C$, la réaction prépondérante est :



Dès que la température atteint $377^\circ C$, le composé $CuSe$ fond péritectiquement au profit de Cu_2Se via la réaction 4 du Tableau 3-2. Une nouvelle réaction de formation du ternaire $CuInSe_2$ a alors lieu :



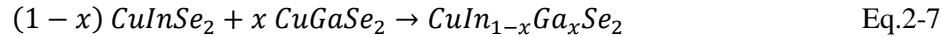
Dès $400^\circ C$, le gallium contenu dans le précurseur réagit avec le sélénium pour former le composé Ga_2Se_3 grâce aux réactions 18 et 19. La présence de $GaSe$ n'a jamais été démontrée jusqu'à maintenant mais on peut supposer, outre le fait qu'il soit amorphe à basse température, qu'il est rapidement consommé pour former le composé Ga_2Se_3 ce qui empêche sa détection. Le composé ternaire riche en gallium se forme alors via :



Pendant ce temps, la composition du précurseur métallique évolue avec la transformation abrupte à $310^\circ C$ du composé $Cu_{11}(In,Ga)_9$ qui permet la formation du composé $Cu_{16}(In,Ga)_9$. Ces phases

métalliques ont tendance à être très riche en gallium du fait de la forte réactivité de l'indium avec le sélénium.

Le quaternaire Cu(In,Ga)Se₂ est finalement formé via l'interdiffusion des produits des réactions Eq.2-4, Eq.2-5 et Eq.2-6 :



Il faut remarquer que l'approvisionnement en sélénium est important au début de la sélénisation car il dicte la formation des binaires. Il a également une importance cruciale tout le long du procédé : il permet par exemple la décomposition du composé In₄Se₃ en InSe (réaction 11) qui en cas de déficit en sélénium peut provoquer la perte d'élément indium par la réaction suivante :



Le composé In₂Se, gazeux, s'échappe alors de l'enceinte réactionnelle et peut provoquer un changement de composition radical dans les couches formées.

2. Sélénisation de précurseurs électrodéposés²

2.1. Avant-propos

Nous présenterons dans cette partie des résultats expérimentaux concernant la sélénisation de divers échantillons.

Trois types de précurseurs métalliques électrodéposés sont étudiés dans cette partie : un précurseur métallique composé d'une couche de cuivre et d'une couche de gallium (précurseur Cu-Ga), un deuxième précurseur constitué d'une couche de cuivre et d'une couche d'indium (précurseur Cu-In) et enfin un dernier précurseur composé d'une couche de cuivre, d'indium et de gallium (précurseur Cu-In-Ga). Ce dernier est semblable au précurseur métallique standard utilisé par le procédé industriel de Nexcis. Des comparaisons entre les mécanismes de réaction observés dans les systèmes Cu-Ga et Cu-In avec ceux du système Cu-In-Ga ont été effectués afin d'expliquer les caractéristiques des couches d'absorbeur CIGS synthétisées par le procédé industriel Nexcis.

Les couches électrodéposées ont une épaisseur totale de l'ordre de 550 nm et le rapport des composés métalliques pour chaque système est tel que :

$$\frac{Cu}{Ga_{\text{Système Cu-Ga}}} \approx \frac{Cu}{In_{\text{Système Cu-In}}} \approx \frac{Cu}{In + Ga_{\text{Système Cu-In-Ga}}} \approx 0.8$$

Le but étant d'étudier les mécanismes réactionnels ayant lieu naturellement lors de la sélénisation de ces précurseurs, les échantillons n'ont pas été stabilisés via un traitement thermique à basse température comme décrit **Chap2.2.2**. Par la suite une couche de sélénium amorphe d'environ 1800 nm a été déposée par évaporation thermique sur les échantillons. Nous avons utilisé cette technique de dépôt car lors de la réalisation de cette étude, l'équipement de dépôt de sélénium par VTD n'était pas encore disponible.

² Résultats publiés dans l'article : F. Oliva, C. Broussillou, M. Annibaliano, N. Frederich, P. P. Grand, A. Roussy, P. Collot, and S. Bodnar, "Formation mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells prepared from electrodeposited precursors," *Thin Solid Films*, Dec. 2012.

Le fait que la couche de sélénium soit amorphe ne change pas les mécanismes réactionnels pouvant avoir lieu. On constate seulement une cristallisation supplémentaire de la couche de sélénium à basse température. Celle-ci constitue le seul approvisionnement en sélénium lors de la sélénisation, qui a lieu dans le four 15x15. Au début du procédé recuit, la pression dans la chambre est d'environ 600 mbars. Le profil thermique utilisé lors de cette étude consiste en une montée en température avec une vitesse de l'ordre de 8°C/sec jusqu'à la température désirée puis à un maintien à cette température pendant 2 minutes. Les températures ciblées débutent à 200°C jusqu'à 550°C par pas de 50°C et ont permis d'étudier tous les mécanismes réactionnels qui ont lieu dès la fonte du sélénium à 221°C.

Les échantillons ont été analysés après recuit via diverses techniques de caractérisation. Pour l'identification des phases présentes, la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée via un appareil Equinox 3000 de l'entreprise Inel avec un mode d'acquisition asymétrique et une source de radiation incidente CuK α 1. La morphologie des couches a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) grâce à un microscope Carl Zeiss AG Ultra 55 avec une tension d'utilisation de 10 kV tandis qu'un GD-Profilier 2 d'Horiba a permis d'étudier la diffusion des couches par spectroscopie optique de décharge lumineuse GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Des mesures de spectrométrie de fluorescence X (XRF) et ICP (pour Inductively Coupled Plasma) ont été utilisées pour vérifier la composition chimique des empilements.

2.2.Système Cu-In

Le Tableau 3-3 présente les résultats XRF avant recuit des échantillons utilisés pour étudier le système cuivre-indium. Les échantillons sont tous pauvre en cuivre et présentent une surstœchiométrie en sélénium d'environ 30-50% pour réaliser le recuit sous un excès de vapeurs de sélénium et ainsi éviter les pertes en indium.

Ech	Résultats XRF avant-recuit				
	%at Cu	%at In	%at Se	Cu/In	Se/(Cu+In)
200°C	19.37	21.83	58.80	0.89	1.43
250°C	19.68	20.90	59.41	0.94	1.46
300°C	19.83	20.40	59.77	0.97	1.49
350°C	19.47	23.47	57.06	0.83	1.33
400°C	19.12	21.33	59.55	0.90	1.47
450°C	19.00	20.59	60.41	0.92	1.53
500°C	20.37	22.77	56.85	0.89	1.32
550°C	19.70	20.41	59.87	0.96	1.49

Tableau 3-3: Résultats XRF des échantillons du système Cu-In avant recuit.

La Figure 3-7 présente le diffractogramme DRX typique de ces échantillons après l'étape d'électrodéposition à température ambiante. Comme attendu, les couches de cuivre et d'indium déposées réagissent ensemble formant une phase CuIn₂ majoritaire. L'excès de cuivre est représenté par un pic de diffraction à 43.3°.

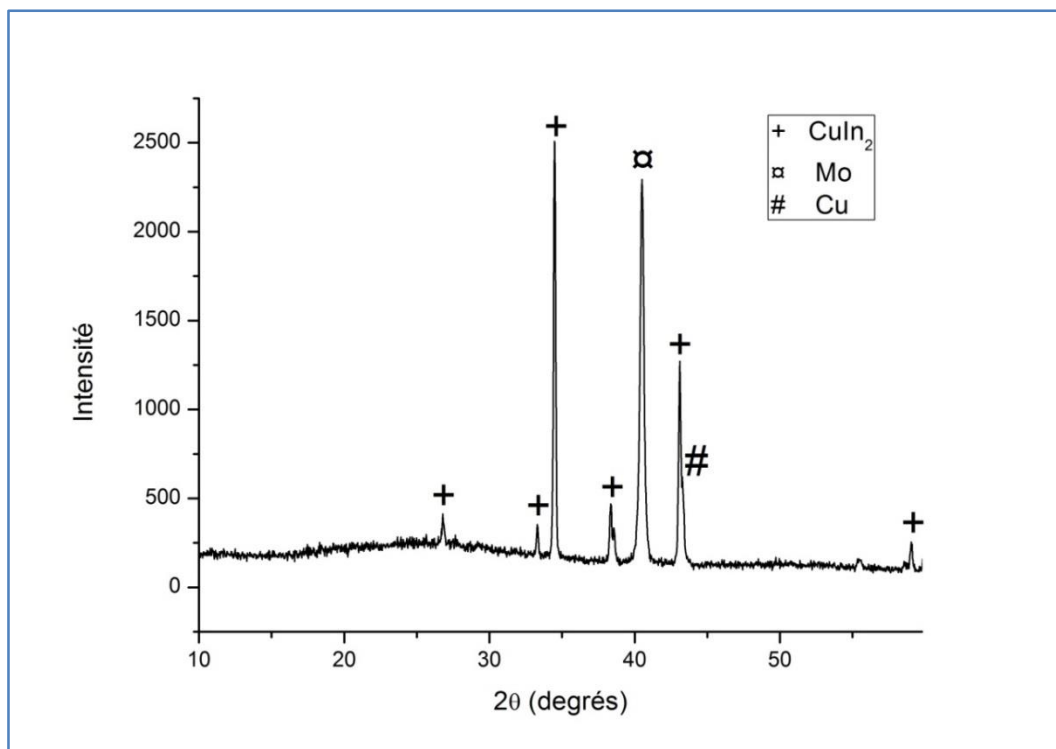


Figure 3-7: Diffractogramme DRX d'un échantillon du système Cu-In après électrodépôt.

Les diffractogrammes DRX des échantillons du système Cu-In après traitement thermique sélénisant sont présentés sur la Figure 3-8, pour différentes températures de recuit.

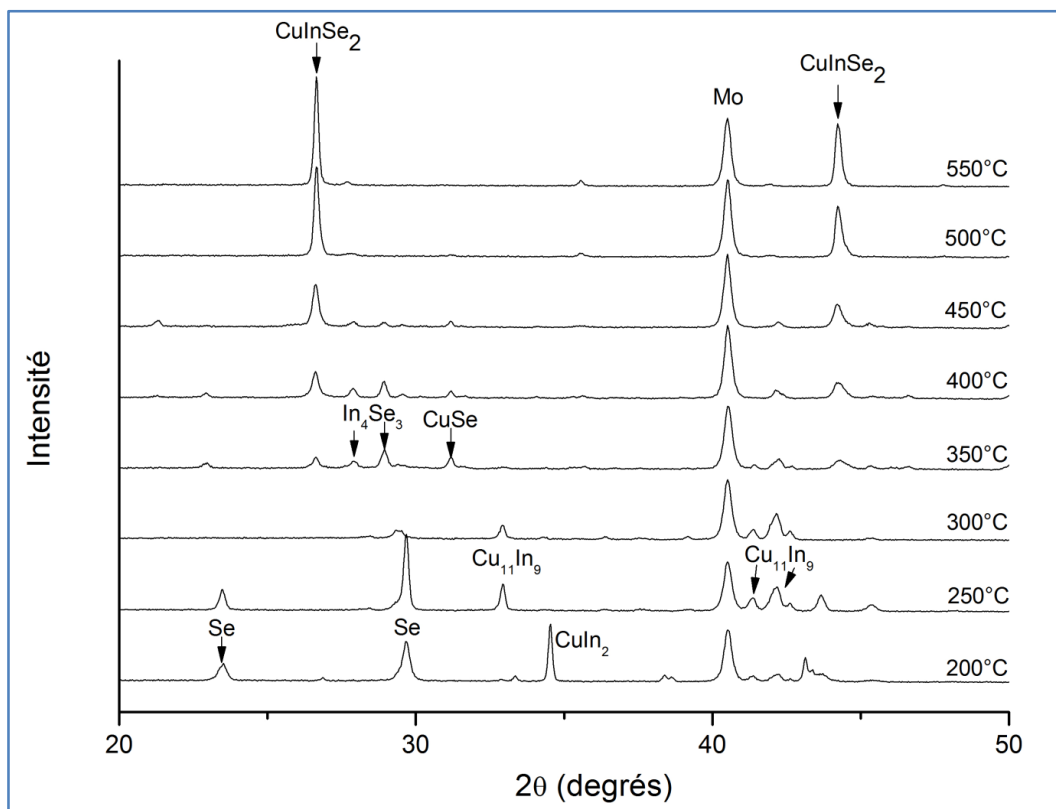


Figure 3-8: Diffractogrammes DRX du système Cu-In après recuit sélénisant à diverses températures.

On retrouve le pic de diffraction du molybdène à 40.5° qui nous a servi de référence afin de corriger d'éventuelles erreurs d'alignement. A haute température, la phase chalcopyrite CuInSe_2 (CIS) est facilement identifiable grâce à ses pics de diffraction intenses à $26,6^\circ$, $44,2^\circ$ et $52,2^\circ$ correspondant respectivement aux plans (112), (220)/(204) et (116)/(312). A plus basse température, de nombreux pics de diffraction apparaissent pour 2θ compris entre 25° et 40° . Ils correspondent à des phases binaires à base de sélénium, composés intermédiaires avant la formation de la phase CIS. Pour 2θ compris entre 41° et 44° , les pics de diffraction correspondent à des phases métalliques du précurseur électrodéposé n'ayant pas encore réagi avec les vapeurs de sélénium. Afin de mieux appréhender l'évolution des phases en fonction de la température, les aires des pics de diffraction de chaque phase ont été calculées et représentées en fonction de la température sur la Figure 3-9.

Nous pouvons découper les mécanismes mis en jeu en trois grandes parties : une première partie concerne la modification des phases métalliques lors de l'élévation de la température puis une deuxième étape a lieu avec la formation de binaires à base de sélénium et enfin une troisième partie correspondant à la formation du ternaire se déroule à plus haute température.

A basse température ($200-300^\circ\text{C}$), les phases métalliques CuIn_2 et Cu réagissent pour former le composé métallique $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, phase plus stable dans ce domaine de température. On remarque aussi la présence d'indium élémentaire qui semble suivre l'évolution de la phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. L'ensemble de l'indium étant au préalable sous forme de CuIn_2 , on peut supposer que le réarrangement des phases métalliques en $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ se fait en libérant l'excès d'indium, phénomène déjà constaté par Vonklopmann et al. [150]. Même si la quantité de cuivre présente dans la phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ est plus importante, l'empilement étant globalement pauvre en cuivre, un excès d'indium est toujours présent lors de la formation de cette phase. Dès 221°C , la fine couche de sélénium (Se) déposée par évaporation thermique se cristallise sous forme trigonale. Elle s'évapore très rapidement jusqu'à saturer l'enceinte réactionnelle en vapeurs de Se, expliquant la chute brutale des pics de diffraction à 300°C : nous considérons qu'à cette température toute la couche s'est évaporée. Bien que le Se soit une espèce très volatile, on constate que les binaires à base de Se n'apparaissent pas dès l'évaporation de la couche, illustrant le fait qu'un certain temps est nécessaire pour la formation de ces composés intermédiaires soit à cause du réarrangement du précurseur métallique soit à cause du bilan énergétique encore trop faible.

Dès que l'atmosphère réactionnelle est saturée en vapeurs de Se, les premiers binaires apparaissent. Vers 300°C , l'indium élémentaire libéré lors de la formation de la phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ réagit préférentiellement avec les vapeurs de Se afin de former les premiers binaires de type In_xSe_y . La phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ participe aussi à la formation de ces binaires mais sa réaction avec les vapeurs de Se n'est pas dominante. Elle permet néanmoins la formation de binaires à base de cuivre $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_y$. Il est bon de remarquer que la stœchiométrie de ces binaires varie en fonction de la température. Le premier binaire formé est In_4Se_3 et il reste observable jusqu'à 450°C . Il disparaît au fur et à mesure au profit de InSe qui est observé pour des températures comprises entre 400°C et 500°C . CuSe est le premier binaire à base de cuivre observé. La phase CuSe_2 n'est pas détectée, soit par manque d'excès de sélénium dans l'environnement réactionnel, soit parce qu'il se transforme directement en CuSe en libérant du sélénium pour faciliter la sélénisation du reste du précurseur. Vers $400-450^\circ\text{C}$, la phase CuSe disparaît au profit de Cu_{2-x}Se qui reste présent jusqu'à la fin du recuit. Le précurseur métallique subit lui aussi des transformations avec l'élévation de la température. En se transformant en Cu_9In_4 vers 400°C , la phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ illustre l'appauvrissement du précurseur en indium, celui-ci réagissant avec les vapeurs de sélénium. Finalement à ces températures intermédiaires, on observe aussi la formation du ternaire CuInSe_2 qui commence lentement dès 300°C .

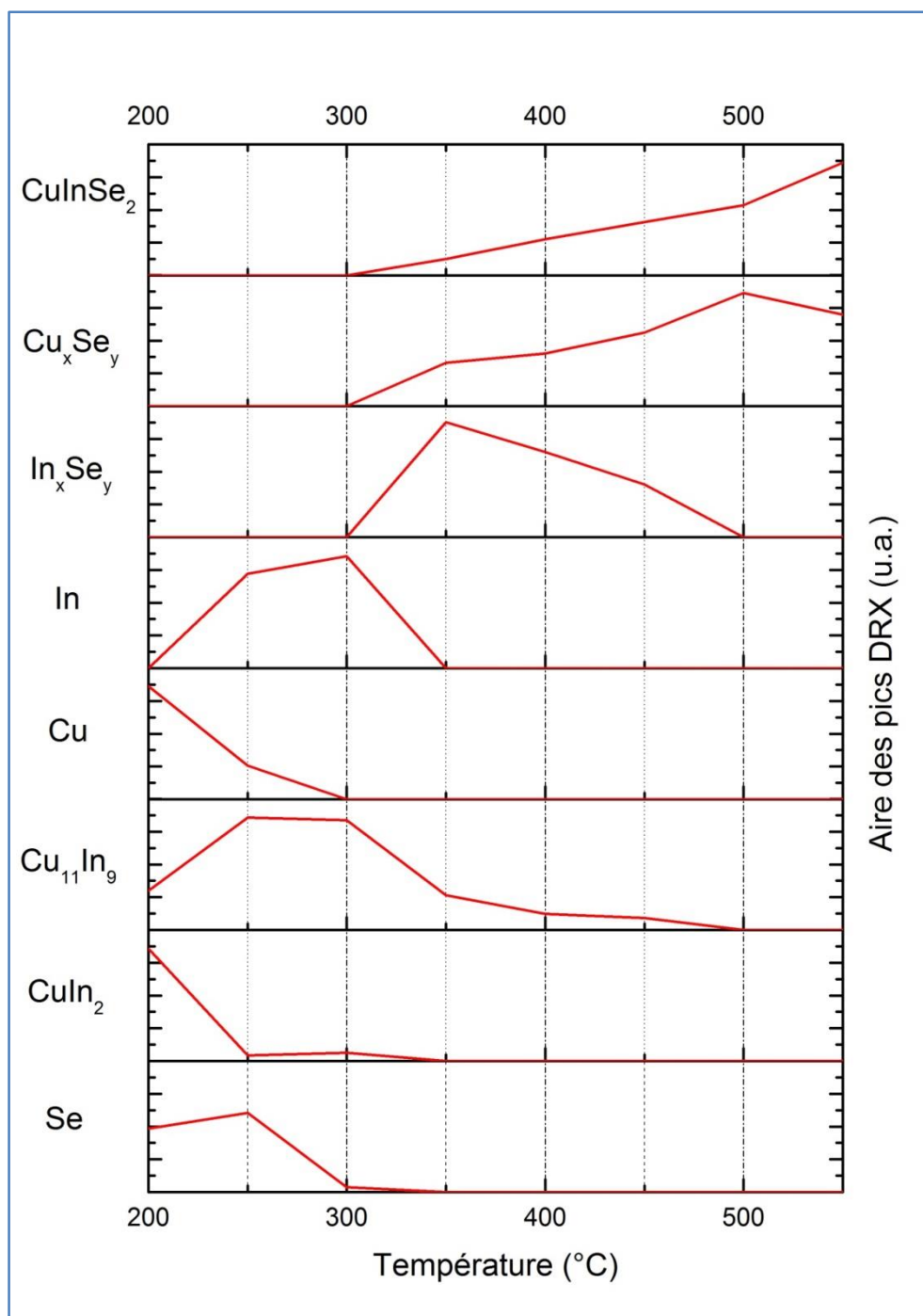


Figure 3-9: Evolution de l'aire relative des pics DRX des phases du système Cu-In en fonction de la température de recuit.

Cette phase ternaire continue à se former à plus haute température. La vitesse de la réaction semble d'ailleurs s'accélérer avec une consommation rapide des binaires indium-sélénium. La présence de binaire cuivre-sélénium à haute température peut sembler étrange du fait que le précurseur utilisé est pauvre en cuivre. On suppose que les pertes en indium lors du recuit sous forme de vapeurs d' In_2Se_3 , ont modifié ce rapport rendant la couche riche en cuivre et permettant la présence de telles phases intermédiaires en fin de réaction. L'augmentation de la température permet aussi d'améliorer la qualité cristalline de la phase ternaire CuInSe_2 comme illustré sur la Figure 3-10. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic DRX du plan (112) de la phase CIGS est représentée en fonction de la température de recuit. La valeur de cette largeur est très intéressante car elle est caractéristique de la qualité cristalline

de la phase en question. La quantité de binaire Cu_{2-x}Se diminuant vers 550°C , on peut se demander si cet excès de cuivre et de sélénium n'est pas à l'origine de cette amélioration cristallographique. Nous discuterons plus en détails ce point dans la partie 3.

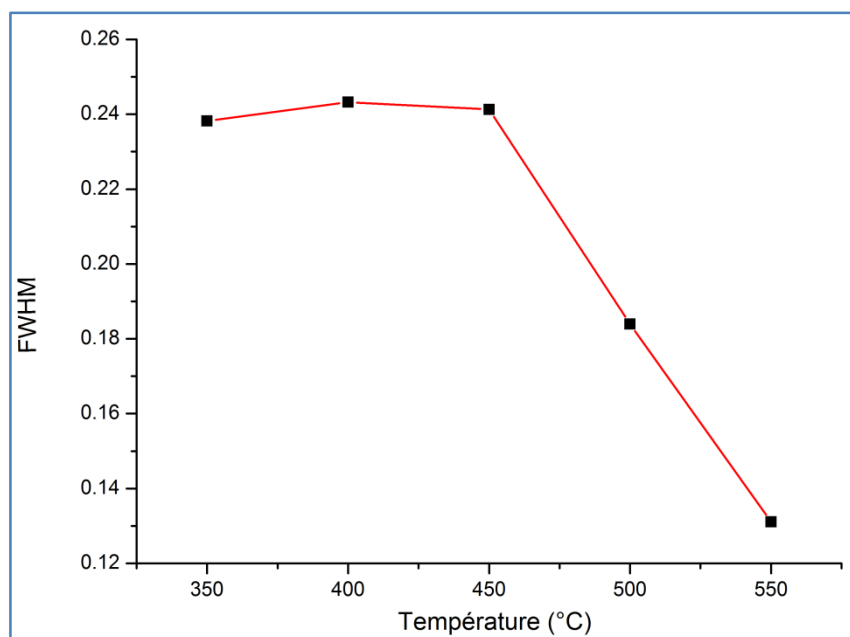


Figure 3-10: Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic DRX du plan (112) de la phase CuInSe_2 en fonction de la température de recuit.

2.3. Système Cu-Ga

La composition chimique des échantillons utilisés pour l'étude du système cuivre-gallium est résumée dans le Tableau 3-4. Les empilements sont tous pauvres en cuivre avec des rapports Cu/Ga de l'ordre de 0.8-0.9 tandis qu'une surstœchiométrie en sélénium de 30-50% est assurée pour compenser les pertes en sélénium lors du recuit. Contrairement au système Cu-In, un déficit en sélénium ne provoque pas de pertes de matériel par la formation d'un composé gazeux à base de gallium et sélénium. Néanmoins, cette surstœchiométrie assure le bon déroulement de la sélénisation et permet d'avoir des environnements d'étude similaires.

Ech	Résultats XRF avant-recuit				
	%at Cu	%at Ga	%at Se	Cu/Ga	Se/(Cu+Ga)
200°C	19.98	23.87	56.15	0.84	1.28
250°C	18.65	23.37	57.98	0.80	1.38
300°C	18.83	24.20	56.96	0.78	1.32
350°C	19.11	19.45	61.44	0.98	1.59
400°C	19.32	20.23	60.45	0.95	1.53
450°C	19.55	19.84	60.61	0.99	1.54
500°C	19.87	24.28	55.85	0.82	1.26
550°C	18.42	22.75	58.83	0.81	1.43

Tableau 3-4: Résultats XRF des échantillons du système Cu-Ga avant recuit.

Après électrodéposition, les couches cuivre et gallium interdiffusent pour former une couche CuGa_2 stable à température ambiante. L'excès de gallium est retrouvé en surface avec un peu de cuivre

élémentaire à l'arrière de la couche. L'analyse DRX présentée sur Figure 3-11, a été effectuée après le dépôt de la couche de sélénium par évaporation. Ainsi la « bosse » pour $2\theta = 25^\circ$ est caractéristique de la présence de cette couche amorphe.

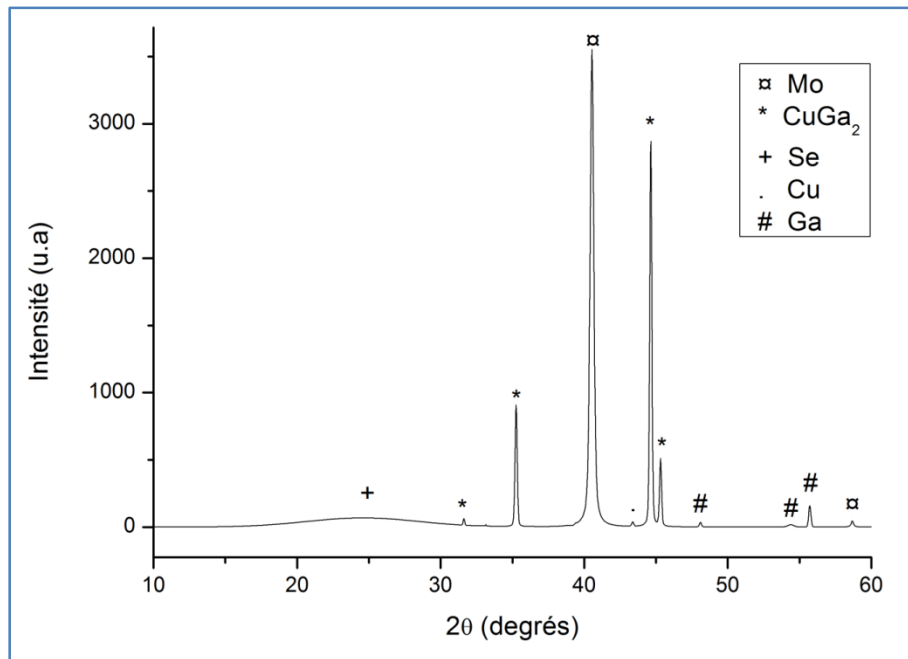


Figure 3-11: Diffractogramme d'un échantillon du système Cu-Ga après dépôt de la couche de sélénium par évaporation.

Ces échantillons ont été recuits et analysés ex-situ par DRX. Les diffractogrammes de ce système sont présentés sur la Figure 3-12.

On retrouve le pic de diffraction caractéristique de la couche de Mo à $2\theta = 40.5^\circ$ et les pics de diffraction compris entre 41 et 44° correspondant aux phases métalliques du précurseur. La couche de sélénium cristallise sous sa forme trigonale à basse température, représentée par les 2 pics de diffraction spécifiques à 23.5° et 29.7° . Au-delà de 450°C , de nombreux pics de diffraction sont observés. Ils ont été identifiés comme correspondant à des phases binaires cuivre-sélénium et gallium-sélénium avec des stœchiométries différentes. A haute température (550°C), le composé ternaire CuGaSe_2 est observé avec des pics de diffraction vers 27.8° et 46.1° correspondant respectivement aux plans (112) et (220)/(204) de ce composé.

De la même manière que pour le système Cu-In, les pics DRX du système Cu-Ga ont été analysés et les aires des pics d'une phase ont été sommées et normalisées par rapport au pic de diffraction de la couche de molybdène. Ce traitement nous a permis de corriger d'éventuelles erreurs d'alignement et de calibration lorsque la phase MoSe_2 n'a pas été détectée, cette dernière signifiant que la couche de molybdène est consommée et est modifiée par la sélénisation. L'évolution des aires des pics a été tracée en fonction des températures de recuit sur la Figure 3-13.

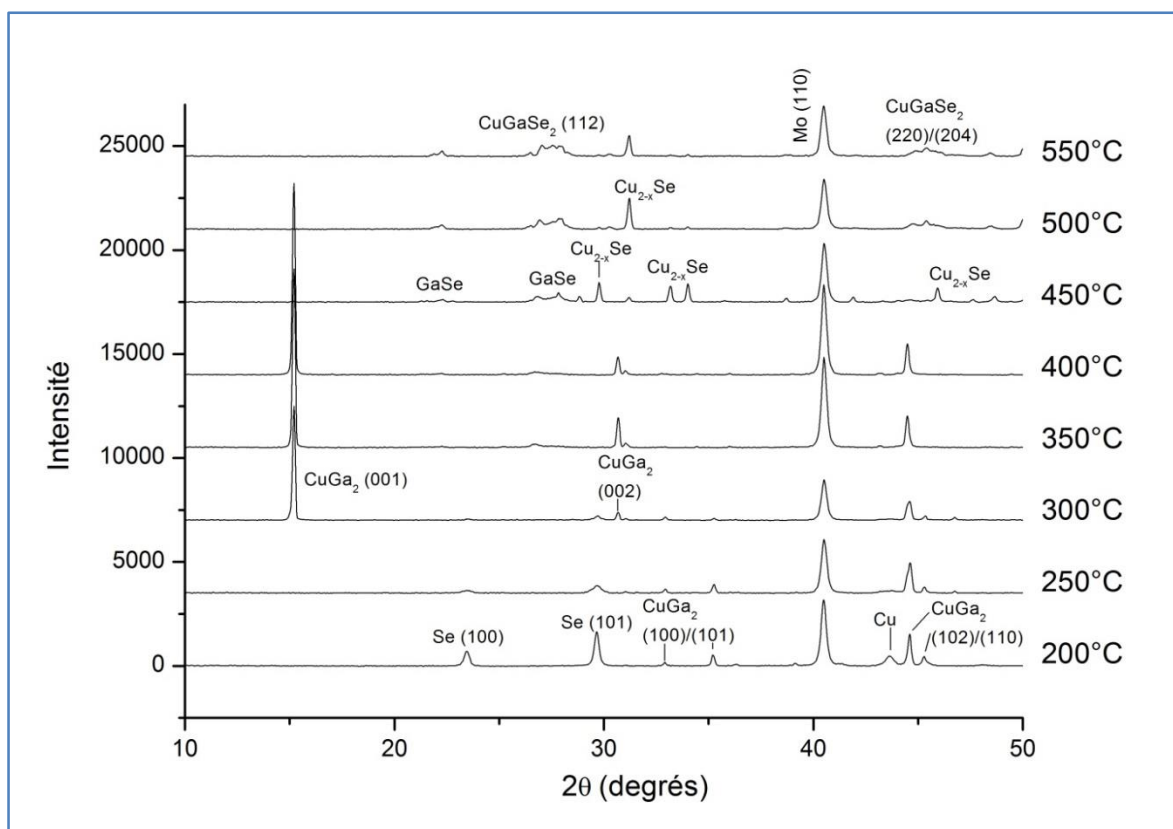


Figure 3-12: Diffractogrammes DRX du système Cu-Ga à diverses températures de recuit.

Contrairement au système Cu-In, il n'y a pas de grandes modifications du précurseur métallique à basse température. La phase CuGa_2 est stable et reste présente jusqu'à 400°C mais son orientation cristallographique change dès 250°C . Les pics de diffraction des plans (100)/(101) et (102)/(110) disparaissent petit à petit au profit du plan (001). La couche de sélénium, quant à elle, se liquéfie dès 221°C et s'évapore petit à petit pour saturer l'enceinte réactionnelle en vapeurs. Bien que les résultats puissent être faussés par une condensation des vapeurs de sélénium lors du refroidissement des échantillons, nous considérons qu'à partir de 300°C toute la couche de sélénium s'est évaporée.

La formation de composés binaires intermédiaires n'a lieu qu'à partir de $350\text{-}400^\circ\text{C}$. La phase CuGa_2 est rapidement consommée pour former des binaires $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_y$ et Ga_xSe_y . Dans ce système, les vapeurs de sélénium réagissent en premier avec le cuivre car les binaires Ga-Se ne sont détectés qu'à plus haute température. Du fait de l'excès de sélénium disponible dans la chambre de réaction, des binaires riches en sélénium (CuSe_2) sont formés en premier et restent détectables jusqu'à 450°C . Or ces composés ne sont en théorie pas stables et se décomposent rapidement en CuSe dès 342°C puis en Cu_{2-x}Se à 377°C . Cette observation atypique peut s'expliquer par le fait que les analyses DRX ont été effectuées après recuit et lors du refroidissement des échantillons, les réactions inverses de décomposition de la phase CuSe_2 ont pu se produire (réactions 5 et 6 du Tableau 3-2) faussant ainsi l'indexation des pics. On ne retrouve pas ce problème dans le système Cu-In car l'indium réagit préférentiellement avec les vapeurs de sélénium et très peu de sélénium est disponible pour la formation de binaires Cu-Se. Ainsi, les premiers binaires Cu-Se formés dans le système Cu-Ga sont bien de type CuSe_2 puis ils s'appauvrissent de plus en plus en sélénium pour former les phases CuSe et Cu_{2-x}Se . Les binaires à base de gallium sont majoritairement sous forme de Ga_2Se_3 car la phase GaSe, en plus d'être difficile à détecter, se décompose rapidement. Ils n'apparaissent qu'à partir de 450°C .

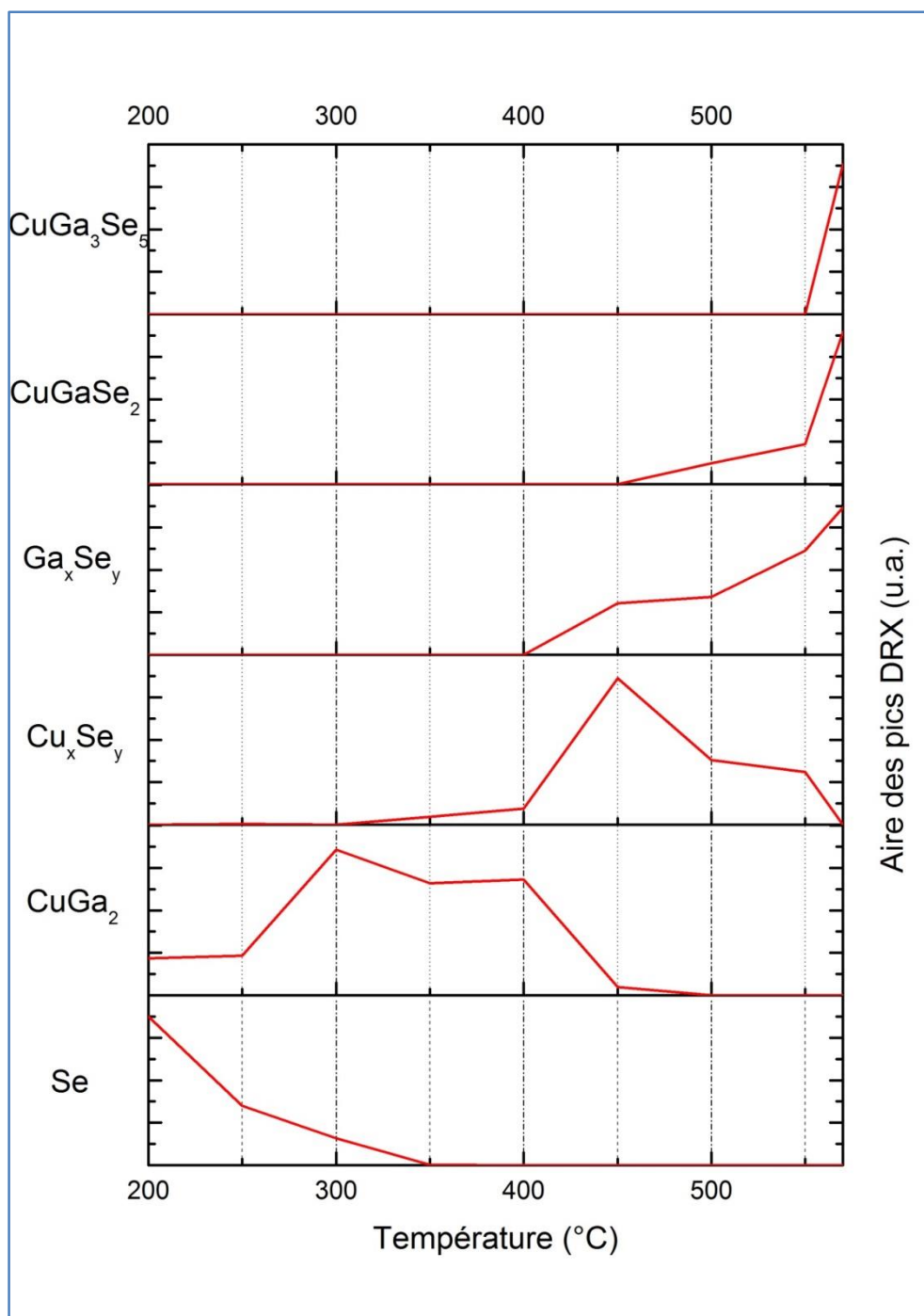


Figure 3-13: Evolution de l'aire relative des pics de DRX des phases du système Cu-Ga en fonction de la température du recuit.

Dès l'apparition du binaire Ga_2Se_3 à $450^\circ C$, la formation de la phase ternaire $CuGaSe_2$ a lieu. Cette réaction est très lente et n'est pas complète à $550^\circ C$. De nombreux pics correspondant à des phases binaires $Cu_{2-x}Se$ et Ga_2Se_3 sont encore détectables. Afin de finir la réaction, un autre échantillon du système Cu-Ga a été recuit à $550^\circ C$ pendant une durée prolongée (trois fois plus importante qu'un recuit standard). Les diffractogrammes de ces deux échantillons sont présentés sur la Figure 3-14.

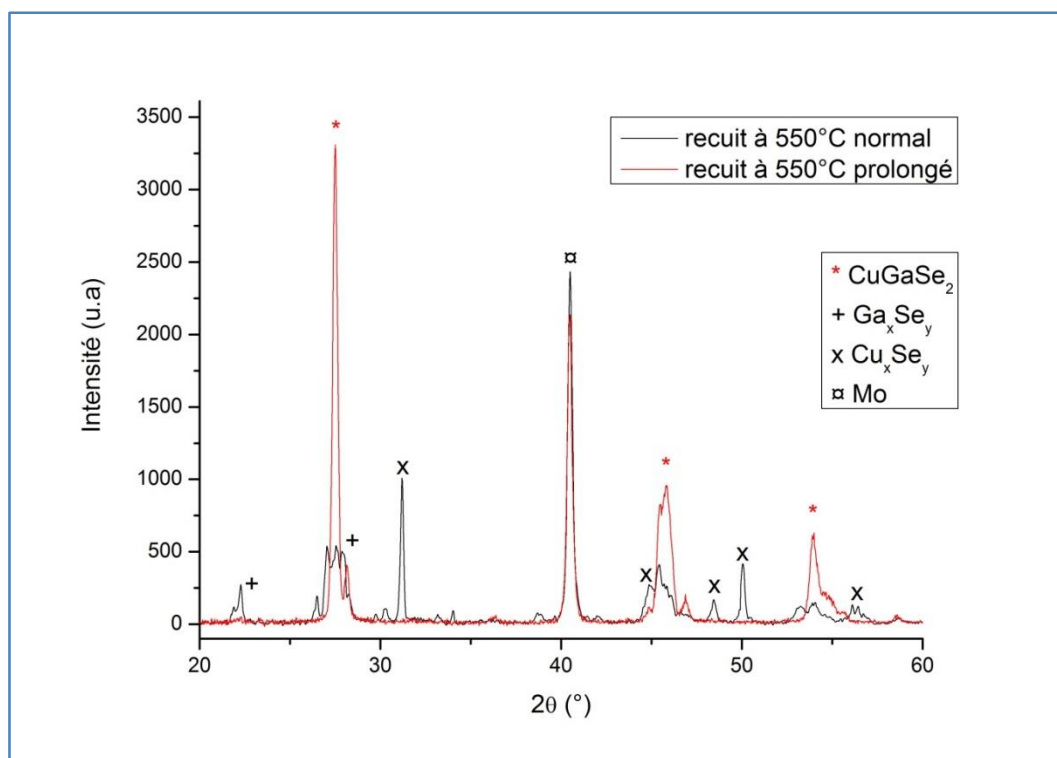


Figure 3-14: Diffractogrammes DRX des deux échantillons du système Cu-Ga recuits à 550°C.

L'échantillon qui a subi un recuit prolongé montre une phase ternaire CuGaSe_2 bien cristallisée avec quelques résidus de binaires Ga-Se mais quasiment plus de binaires Cu-Se, comme on peut le constater sur les photographies MEB de la Figure 3-15. Les binaires Cu-Se sont facilement identifiables par leur forme bien géométrique caractéristique. Les épaulements observés à droite des pics de diffraction de la phase CuGaSe_2 sont dus à la présence d'une phase ternaire pauvre en cuivre CuGa_3Se_5 . Cette phase s'est formée lorsque l'approvisionnement en binaire Cu-Se s'est raréfié alors qu'un excédent de binaire Ga-Se était présent, c'est-à-dire lorsque la réaction s'est prolongée à 550°C. Ceci peut s'expliquer facilement par la composition chimique du précurseur utilisé, pauvre en cuivre, et le fait que les pertes en gallium lors du recuit soient quasiment nulles.

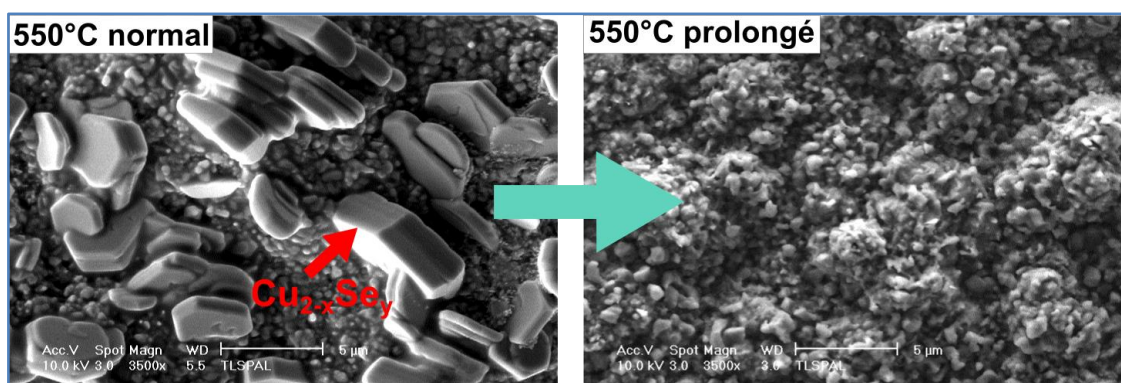


Figure 3-15: Photographie MEB de surface d'échantillon Cu-Ga recuit à 550°C pendant des durées standard et prolongée.

L'analyse GDOES de l'échantillon recuit à 550°C pendant une durée prolongée a permis de situer l'endroit où cette phase est créée. Les profils élémentaires reportés sur la Figure 3-16 mettent en évidence un appauvrissement en cuivre à l'arrière de la couche. On peut donc en conclure que l'ordre d'empilement des couches est le suivant : $\text{CuGaSe}_2/\text{CuGa}_3\text{Se}_5/\text{Ga}_x\text{Se}_y/\text{Mo}$.

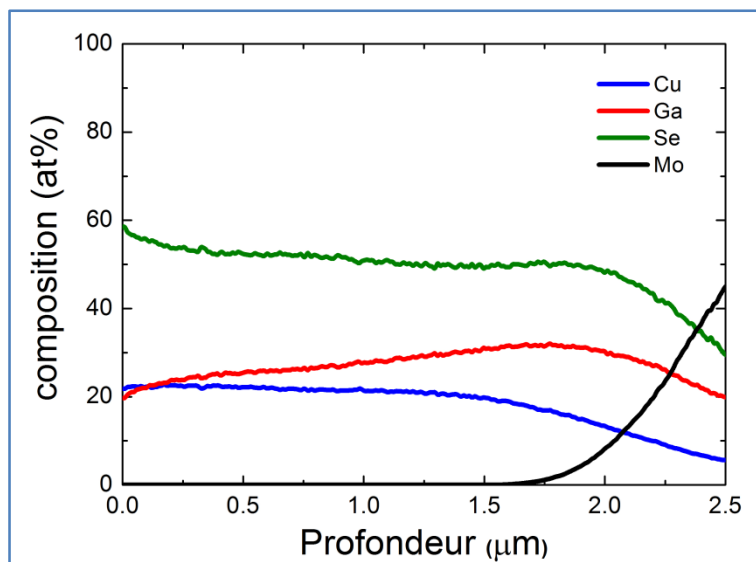


Figure 3-16: Profil élémentaire de l'échantillon Cu-Ga recuit à 550°C pendant une durée prolongée.

2.4.Système Cu-In-Ga

Les échantillons du système Cu-In-Ga sont semblables aux échantillons standards utilisés lors du procédé industriel de Nexcis. Ils présentent une composition chimique notée sur dans le Tableau 3-5 semblable aux meilleures cellules CIGS présentées à la partie *Chap2.2.3.5* à savoir un rapport CGI compris entre 0.85 et 0.95, et un rapport GGI compris entre 0.30 et 0.40. Un excès de sélénium est là aussi utilisé avec une surstœchiométrie de l'ordre de 90%.

Ech	Résultats XRF avant-recuit						
	%at Cu	%at In	%at Ga	%at Se	Cu/In+Ga	Ga/In+Ga	Se/(Cu+Ga)
200°C	15.44	10.37	5.94	64.46	0.95	0.36	2.03
250°C	15.47	11.37	5.81	63.46	0.90	0.34	1.94
300°C	15.27	11.62	5.84	63.41	0.87	0.33	1.94
350°C	15.58	10.84	5.86	63.85	0.93	0.35	1.98
400°C	15.38	11.61	5.81	63.31	0.88	0.33	1.93
450°C	15.25	12.16	6.03	62.65	0.84	0.33	1.87
500°C	15.31	10.68	6.51	63.71	0.89	0.38	1.96
550°C	15.79	10.20	6.56	63.61	0.94	0.39	1.95

Tableau 3-5: Résultats XRF des échantillons du système Cu-In-Ga avant recuit.

Les phases présentes après électrodéposition de cet empilement sont représentées sur le diffractogramme de la Figure 3-17. C'est un mélange entre la composition des échantillons des systèmes Cu-Ga et Cu-In après électrodépôt. On retrouve donc la phase CuGa_2 qui se forme à l'arrière de l'empilement puis une couche d'indium élémentaire en surface. Un excès de cuivre élémentaire est présent à l'arrière de la couche.

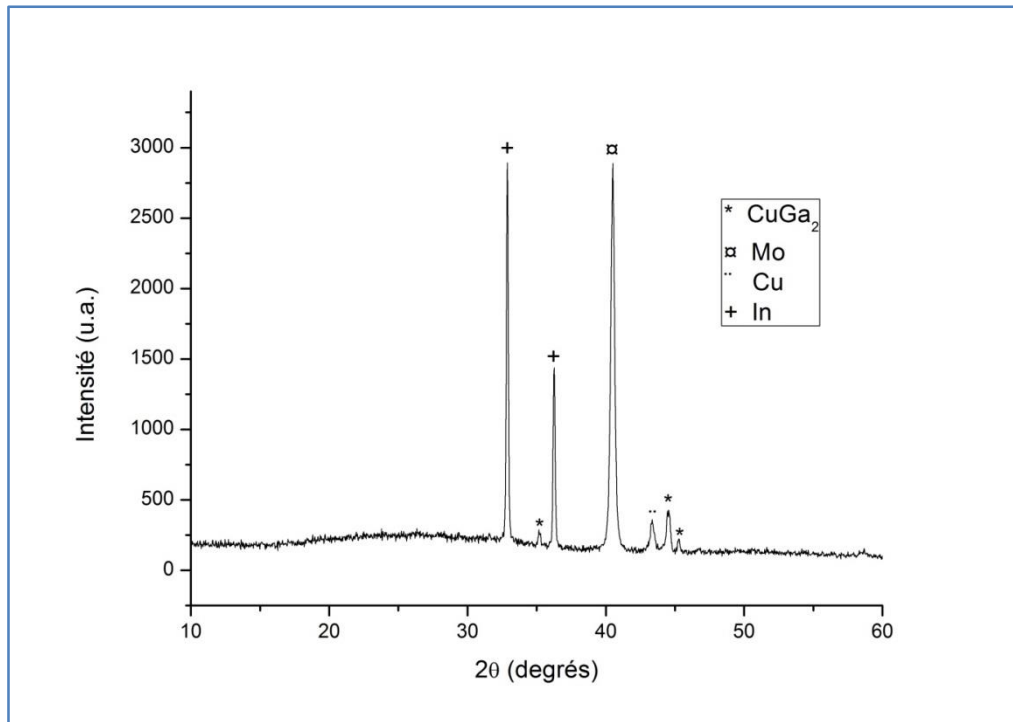


Figure 3-17: Diffractogramme DRX d'un échantillon Cu-In-Ga après électrodépôt.

De la même manière que dans les autres systèmes, ces échantillons ont eu un dépôt de Se, puis ont été recuits et analysés par diverses techniques. Les diffractogrammes DRX résultants sont présentés sur la Figure 3-18.

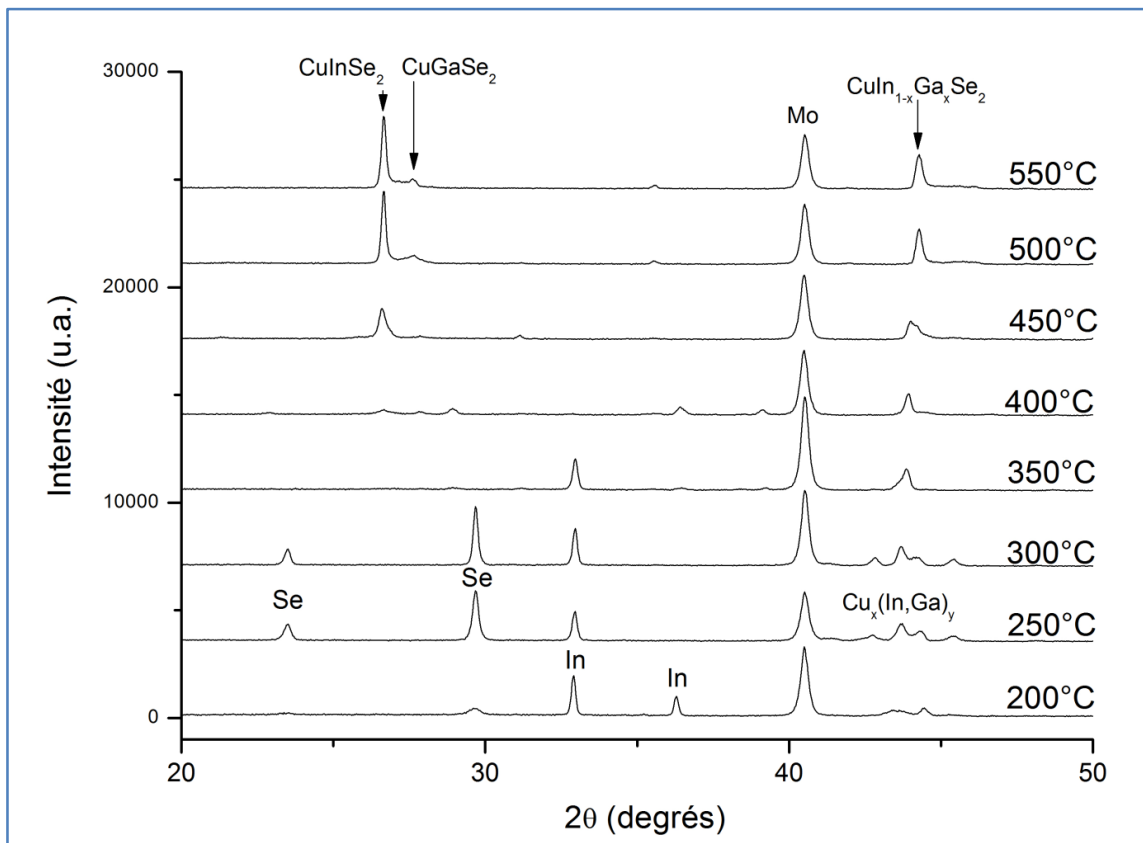


Figure 3-18: Diffractogrammes DRX du système Cu-In-Ga pour diverses températures de recuit.

Les diffractogrammes ont été corrigés par rapport au pic de molybdène, qui nous a servi de référence dans cette analyse. On retrouve la cristallisation de la couche de sélénium pour $2\theta = 23.5^\circ$ et $2\theta = 29.7^\circ$ ainsi que la présence de la couche d'indium élémentaire pour $2\theta = 32.9^\circ$ et $2\theta = 36.3^\circ$. Les pics compris entre $2\theta = 42^\circ$ et $2\theta = 44^\circ$ correspondent à des phases métalliques de type $\text{Cu}_x(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_y$ dont la valeur de 2θ est très dépendante de la valeur de z . A plus haute température ($> 400^\circ\text{C}$), le ternaire $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ est observable avec des pics de diffraction, suivant la valeur de x , compris entre $2\theta = 26.6^\circ$ et $2\theta = 27.8^\circ$ pour le plan (112), $2\theta = 44.1^\circ$ et $2\theta = 45.6^\circ$ pour les plans (220/204) et entre $2\theta = 52.2^\circ$ et $2\theta = 54.2^\circ$ pour le plan (312). L'interdiffusion entre les deux composés ternaires CuInSe_2 et CuGaSe_2 peut être facilement observée en étudiant la valeur de 2θ pour les pics du ternaire et en analysant si des épaulements des pics de diffraction existent.

Les modifications les plus importantes ont lieu pour le précurseur métallique comme on peut l'observer sur la Figure 3-19 qui représente un zoom de la Figure 3-18 pour 2θ compris entre 40° et 50° .

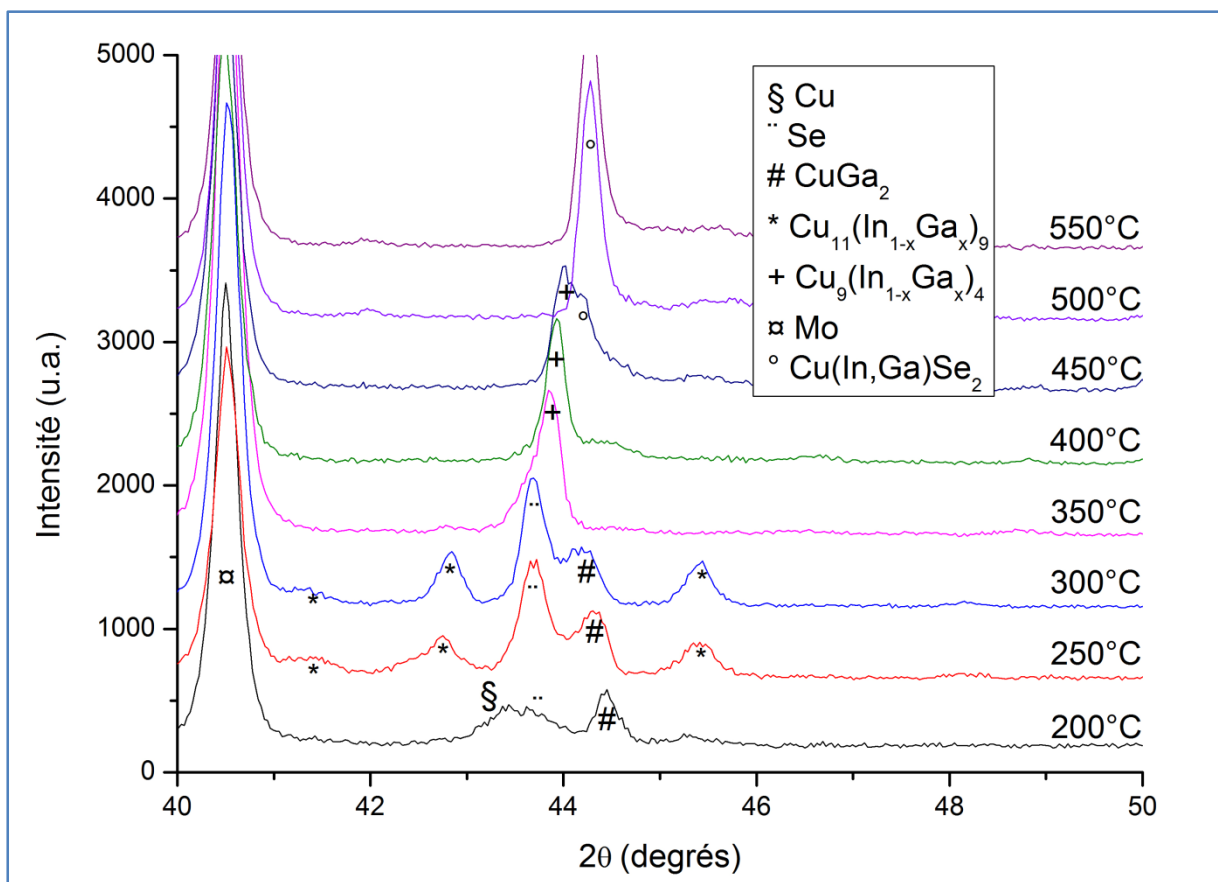


Figure 3-19: Diffractogrammes DRX pour 2θ compris entre 40 et 50° des échantillons du système Cu-In-Ga pour diverses températures de recuit.

Lorsque la cristallisation de la couche de sélénium a lieu, le précurseur est majoritairement composé de CuGa_2 , de cuivre élémentaire à l'arrière de l'empilement et d'une couche d'indium élémentaire en surface. Lorsque la température s'élève, la phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ cristallise mais la valeur de 2θ des pics de diffraction reste plus élevée que dans les fiches de références. Cela traduit une modification des paramètres de la maille et la formation d'une phase de type $\text{Cu}_{11}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_9$ où la valeur x représente l'incorporation plus ou moins importante d'atomes de gallium. Ici la phase est majoritairement composée d'indium avec une valeur de x comprise entre 0.1 et 0.3. La phase CuGa_2 reste relativement stable jusqu'à 300°C , température où la phase $\text{Cu}_{11}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_9$ disparaît et les premiers binaires à base d'indium apparaissent. Les réactions de formation à base d'indium étant prédominantes par rapport aux

autres, la phase $\text{Cu}_{11}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_9$ se décompose pour libérer de l'indium élémentaire. Le cuivre et le gallium eux aussi libérés, réagissent avec le reste de la phase CuGa_2 pour former une phase $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$ majoritairement composé de gallium avec x compris entre 0.7 et 0.9.

De la même façon que pour les deux systèmes précédents, les aires des pics de chaque phase ont été sommées et normalisées par rapport au pic de diffraction de la couche de molybdène. L'évolution des aires des pics a été tracée en fonction de la température de recuit utilisée sur la Figure 3-20.

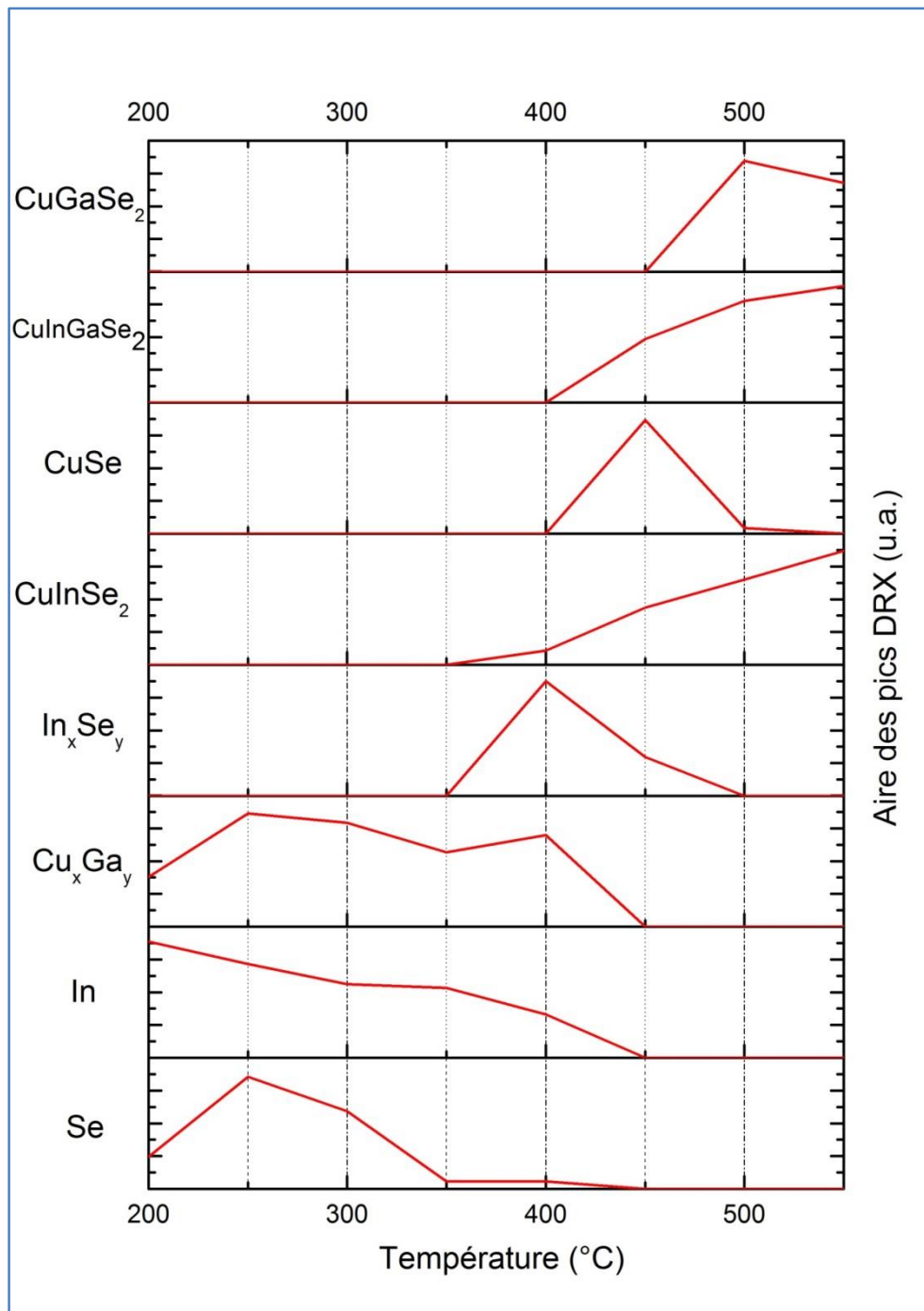


Figure 3-20: Evolution de l'aire relative des pics de DRX des phases du système Cu-In-Ga en fonction de la température du recuit.

L'évolution des phases du système Cu-In-Ga reprend les principales réactions des systèmes Cu-In et Cu-Ga. A basse température, on observe toujours la cristallisation de la couche de sélénium dès 221°C jusqu'à 250°C. Elle est rapidement évaporée pour saturer l'enceinte réactionnelle en vapeurs de sélénium et à 350°C très peu de sélénium élémentaire est présent sur les échantillons.

Dès 350°C, les premiers binaires In-Se apparaissent sous forme de binaire In_4Se_3 et se décomposent rapidement en InSe dès que l'excès de vapeurs de sélénium est suffisant. Le ternaire CuInSe_2 commence lui aussi à apparaître se formant tout d'abord grâce à la combinaison des binaires CuSe et InSe pour des températures inférieures à 377°C puis plus rapidement au-delà de cette température par la réaction du composé Cu_{2-x}Se avec le composé InSe. La détection des binaires Cu-Se n'est possible qu'à partir de 450°C. On suppose que les réactions de formations de binaires In-Se étant prioritaires, la faible quantité de binaires Cu-Se formés est très rapidement consommée pour la formation du ternaire. Une fois que tout l'indium disponible a réagi, les réactions de formations des binaires Cu-Se deviennent favorisées. Les réactions de formation des ternaires étant très rapides, les binaires Cu-Se sont très vite consommés et disparaissent complètement avant la fin du recuit.

A haute température, la formation des composés ternaires se poursuit. Le ternaire riche en indium CuInSe_2 est le premier détectable avec une formation dès 350°C qui continue jusqu'à la fin du procédé. Un quaternaire riche en indium $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ apparaît par la suite vers 400°C, puis un ternaire riche en gallium CuGaSe_2 vers 450°C. L'interdiffusion des deux ternaires permet une formation continue du quaternaire mais une telle réaction n'a pas pu être complétée dans cette étude. Ainsi à la fin du recuit, l'absorbeur est composé d'une couche de ternaire riche en indium en surface puis d'un quaternaire pauvre en gallium et finalement d'un ternaire riche en gallium à l'arrière de la couche.

2.5. Résumé des réactions de formation

Les mécanismes de formation de chaque système étudié sont résumés dans les figures suivantes.

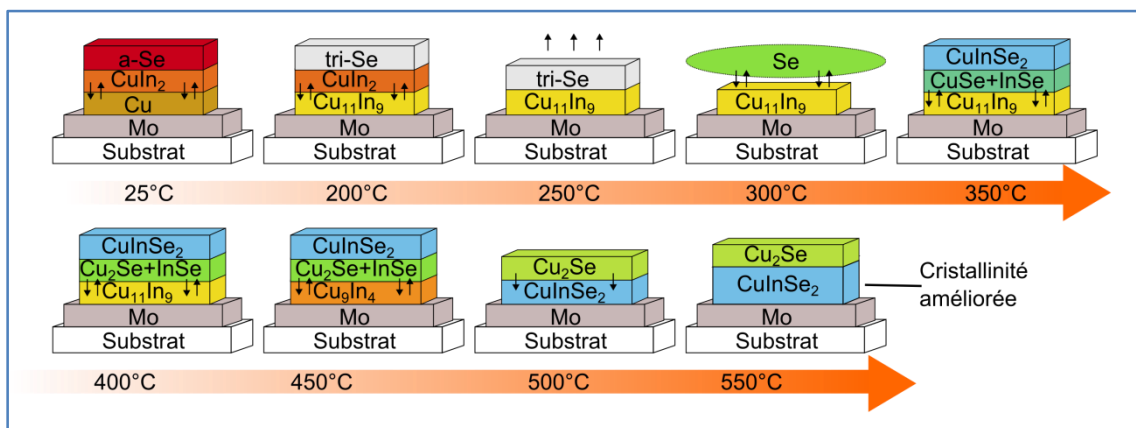


Figure 3-21: Schéma résumant les mécanismes de formation lors du recuit d'un empilement de couches Cu-In.

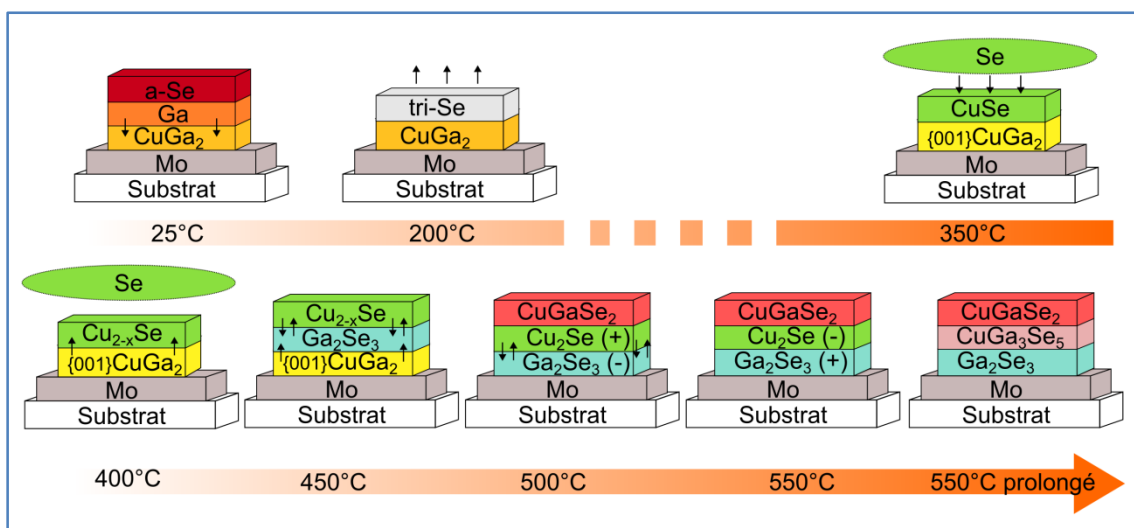


Figure 3-22: Schéma résumant les mécanismes de formation lors du recuit d'un empilement de couches Cu-Ga.

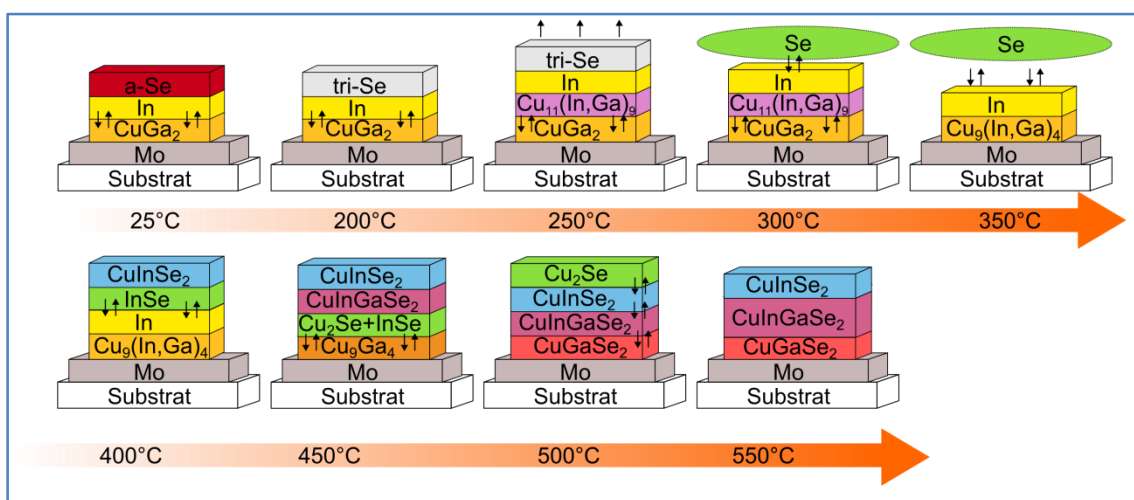


Figure 3-23: Schéma résumant les mécanismes de formation lors du recuit d'un empilement de couches Cu-In-Ga.

Une dernière partie est dédiée à une discussion argumentée des résultats obtenus afin d'avoir une vision globale des phénomènes mis en jeu. En s'appuyant sur les critères de qualité énoncés au **Chap2.2.4**, les mécanismes à promouvoir sont identifiés et des modifications du procédé sont proposées.

3. Discussion

Nous avons vu que les couches électrodéposées ne sont pas stables à température ambiante et évoluent naturellement pour former des binaires métalliques à base de cuivre. Lorsque les couches de cuivre, d'indium et de gallium sont présentes en même temps, le gallium diffuse rapidement vers le cuivre pour former une phase CuGa_2 . Cette phase, prédominante dans le système Cu-Ga à température ambiante, s'est avérée stable jusqu'à des températures de l'ordre de 350-400°C. En revanche en l'absence de gallium, le cuivre réagit avec la couche d'indium pour former naturellement une phase CuIn_2 métastable. Celle-ci n'est pas détectée dans le système Cu-In-Ga, ce qui démontre la très grande affinité chimique du gallium avec le cuivre. La couche d'indium de ce système se retrouve ainsi en surface sous forme élémentaire et reste stable jusqu'à 150-200°C.

Dès que la température est supérieure à 100°C, une homogénéisation du précurseur métallique s'effectue. En présence d'indium, la phase CuGa_2 devient instable et libère des atomes de cuivre et de gallium qui réagissent avec la couche d'indium en surface afin de la stabiliser. Ils forment ainsi une phase métallique ternaire de type $\text{Cu}_{11}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_9$. Alors qu'on retrouve cette phase dans le système Cu-In lorsque la température s'élève, le système Cu-Ga n'est quant à lui peu ou pas modifié. En l'absence d'indium, la phase CuGa_2 reste stable et aucun autre composé métallique ne se forme. On constate cependant une modification cristallographique de cette phase avec un changement d'orientation préférentielle vers 350°C des plans (100)/(101) et (102)/(110) vers le plan (001), puis cette phase est finalement consommée pour produire en premier des binaires de type Cu_xSe_y puis de type Ga_xSe_y . Dans les systèmes contenant de l'indium, le composé ternaire métallique s'appauvrit de plus en plus en indium du fait de la formation préférentielle de binaires In-Se. Ainsi la stœchiométrie du précurseur change et le passage d'une phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ à Cu_9In_4 est observable vers 400-450°C dans le cas du système Cu-In tandis que dans le système Cu-In-Ga, la phase CuGa_2 et $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ réagissent ensemble pour former une phase $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ riche en gallium vers 300-350°C.

L'indium réagit préférentiellement avec le sélénium en formant des binaires In_4Se_3 dans le système Cu-In-Ga dès 350°C, binaires qui sont par la suite décomposés en InSe. La présence de gallium dans le précurseur semble retarder la formation de ces composés d'environ 50°C. On peut supposer que l'insertion d'atomes de gallium dans la maille de la phase $\text{Cu}_{11}(\text{In,Ga})_9$ freine l'accessibilité des atomes d'indium en stabilisant cette phase. En l'absence d'indium, bien que les réactions entre le gallium et le sélénium soient thermodynamiquement favorisées, les premiers binaires observés sont à base de cuivre et de sélénium. En réalité, les binaires Ga-Se se forment mais restent amorphes jusqu'à des températures très élevées [151] et sont donc très difficilement détectés par analyse DRX. Dans chaque système, la composition des binaires Cu-Se devient pauvre en sélénium lorsque la température augmente. De la même manière que pour les binaires In-Se, la formation des binaires Cu-Se est ralentie dans le système Cu-In-Ga en raison d'une grande stabilité des phases à base de cuivre et de gallium. Le peu qui est formé réagit rapidement afin de former le ternaire et il n'est possible de les détecter réellement qu'à partir de 450°C tandis qu'en l'absence de gallium on observe ces phases dès 350°C.

La formation des composés ternaires se fait à partir des binaires : la phase CuInSe_2 se forme à partir de CuSe et InSe dès 300°C alors que CuGaSe_2 ne se forme que bien plus tard vers 500°C à partir de Cu_2Se et Ga_2Se_3 . Les cinétiques de formation de ces deux phases sont bien différentes. La formation lente de CuInSe_2 entre 300 et 400°C s'accélère avec l'apparition des composés Cu_{2-x}Se dès 400°C, traduisant une cinétique de réaction plus importante pour la réaction Eq.2-5 que pour la réaction Eq.2-4 (voir **Chap3.1.3**). Dans le système Cu-In, la formation du composé CuInSe_2 est terminée vers 500°C et le reste de la réaction consiste à améliorer sa cristallinité. Le fait que la quantité de binaires Cu-Se diminue de 500 à 550°C laisse supposer une réaction de cette phase avec le ternaire. Or ce dernier voit sa qualité cristalline s'améliorer à haute température. Cet excès de cuivre aurait donc un impact sur la morphologie du matériau comme proposé par Barreau et al. [152]. Ces derniers proposent un modèle de recristallisation des couches CIGS formées par coévaporation où la migration d'un excès de cuivre par les joints de grains permet de modifier la morphologie des absorbeurs en augmentant particulièrement la taille des grains de CIGS. Dans notre cas, bien que les absorbeurs utilisés soient initialement pauvres en cuivre, les pertes en indium lors du recuit rendent la présence de binaires Cu-Se possible en fin de procédé. Cette couche de binaire surfacique pourrait alors jouer le rôle de réservoir en cuivre et permettrait une amélioration de la morphologie de la couche CuInSe_2 . Dans le cas du système Cu-Ga, la formation du ternaire se fait très lentement à partir de 450-500°C et nécessite des temps de recuit beaucoup plus longs. Les pertes en gallium étant quasi-nulles durant le procédé, la quantité de cuivre doit être suffisante pour éviter à la fois une formation de composé ternaire déficitaire en cuivre de type

$\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ mais aussi assurer la consommation des binaires Ga-Se à l'arrière de l'empilement. Dans le système Cu-In-Ga, les réactions des binaires étant retardées, le ternaire CuInSe_2 n'apparaît que tardivement vers 400°C mais l'apparition de la phase CuGaSe_2 n'est quant à elle pas impactée. La formation de celle-ci n'ayant lieu qu'à partir de 500°C , la création de binaires In-Se est terminée et l'excès de sélénium permet de fournir des binaires Cu-Se et Ga-Se en quantité suffisante pour que cette réaction se déroule correctement. L'interdiffusion des deux ternaires s'effectue dès que les deux composés sont disponibles c'est-à-dire vers 500°C . Dans l'étude du système Cu-In-Ga, elle n'est pas complète et ne permet pas une diffusion totale du gallium dans toute l'épaisseur de la couche. Cependant, un bilan énergétique plus important peut améliorer cette interdiffusion.

Afin de confirmer cette hypothèse, des échantillons du système Cu-In-Ga ont été recuits à 550°C pendant des durées plus ou moins importantes et la position du pic du plan (112) de la phase chalcopyrite a été analysée. Pour le composé CuInSe_2 , le pic est positionné vers $2\theta = 26.58^\circ$ tandis que pour le composé CuGaSe_2 , il est situé vers $2\theta = 27.77^\circ$. Ainsi en étudiant la position du pic, on peut estimer l'incorporation plus ou moins importante du gallium dans l'absorbeur. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-24 et concernent pour chaque durée de recuit un ensemble de 5 échantillons. La tendance qui se dégage de ce graphique est très claire : plus la durée de recuit est importante, plus le pic de diffraction du plan (112) de la phase chalcopyrite est décalé vers de grands angles illustrant une meilleure interdiffusion des deux ternaires et la formation d'une phase quaternaire avec une composition en gallium de plus en plus conséquente. En multipliant par quatre le temps de recuit standard, il a été ainsi possible de doubler la quantité de gallium incorporée dans le quaternaire en passant d'une phase chalcopyrite de stœchiométrie moyenne $\text{CuIn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Se}_2$ à une composition $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$.

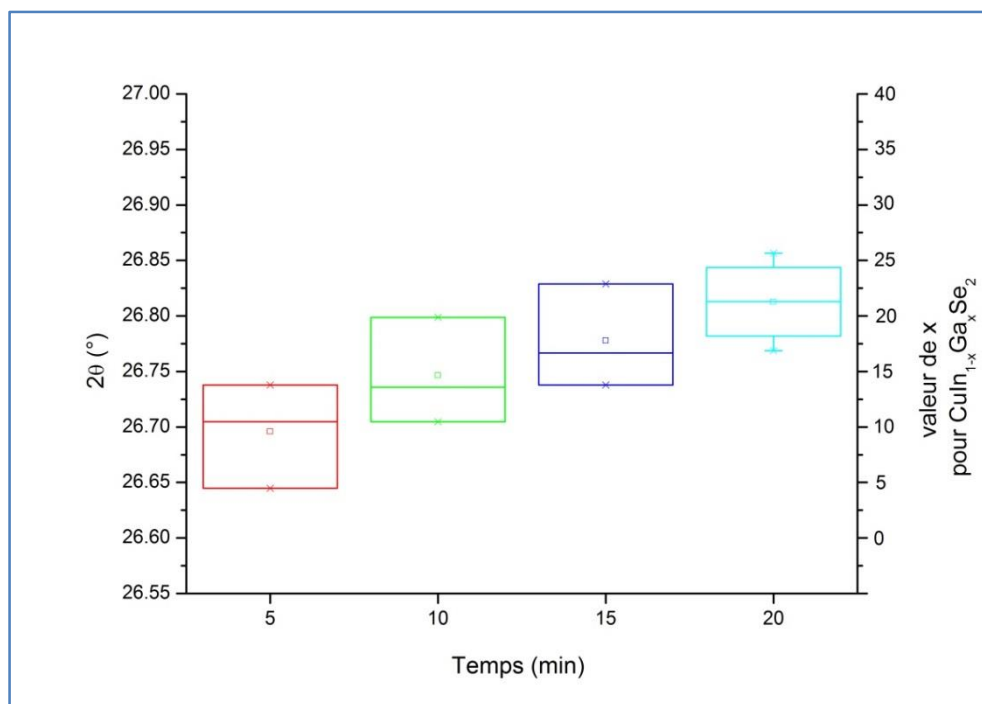


Figure 3-24: Position du pic DRX du plan (112) de la phase chalcopyrite en fonction de la durée du recuit à 550°C .

D'après la littérature [153], l'utilisation d'une température de recuit élevée entre 575° et 620°C ou encore des montées en température très rapides permettent aussi d'accélérer cette interdiffusion. Cependant avec de telles modifications, les tests effectués sur le four 15x15 se sont avérés non reproductibles et présentaient souvent des couches d'absorbeurs avec de mauvaises morphologies (trous, décollement...). D'autre part, ce type de modification est très contraignant au niveau du procédé car il

implique que le substrat utilisé soit robuste et ne se déforme pas suite à ces chocs thermiques importants. Enfin, il convient de remarquer que l'interdiffusion des deux ternaires est théoriquement possible à basse température. En effet, on a vu que dans le système Cu-Ga le ternaire CuGaSe_2 se forme dès 450°C et que, pour un temps de recuit suffisamment long, la réaction est complète. Le ternaire CuInSe_2 étant formé bien avant, l'interdiffusion de ces deux composés peut se faire à des températures comprises entre 450° et 500°C pour des temps de procédé suffisamment longs. Des recuits sur de trop longues périodes n'étant pas intéressants d'un point de vue industriel, ces modifications du recuit ont été abandonnées.

Comme Gabor [101] l'a démontré, l'accumulation du gallium à l'arrière de la couche lors de la formation de la couche est un mécanisme cinétiquement contrôlé, la diffusivité des atomes d'indium étant beaucoup plus importante que celle des atomes de gallium. Il est donc difficile voire impossible de s'affranchir de la ségrégation du gallium à l'arrière de la couche dans un procédé en deux étapes. Dans notre cas, cet effet est d'autant plus fort que l'affinité chimique entre le cuivre et le gallium crée une ségrégation du gallium à l'arrière de la couche avant le début du recuit. Il est, par la suite, amplifié par les cinétiques de réactions favorisant la formation de binaires à base d'indium. Il existe cependant dans la littérature diverses théories sur lesquelles s'appuyer pour contrôler et surtout accélérer l'interdiffusion entre les deux ternaires formés. Cependant elles restent souvent contradictoires car très dépendantes des modes opératoires employés. Elles proposent néanmoins des axes de réflexion intéressants pour l'interprétation de nos résultats :

- Alors que l'interdiffusion entre les deux ternaires tend naturellement vers un équilibre thermodynamique où aucun gradient de gallium n'est présent [154], elle peut être ralentie par la présence de sodium [39][155] ou par un rapport CGI plus élevé. En effet, d'après Lundberg [156] la diffusion du gallium dans la couche CIGS se ferait par les lacunes cationiques, lacunes très présentes dans des absorbeurs pauvres en cuivre. Ainsi un rapport CGI plus élevé inhibe cette diffusion, de même que la présence de sodium du fait de sa capacité à se substituer aux lacunes de cuivre [157].
- A contrario, l'utilisation de précurseurs riches en cuivre ($\text{CGI} > 1$) apporterait aussi des éléments de réponses. Ils permettent la création de binaires riches en cuivre (Cu_{2-x}Se) lors de la formation de la couche CIGS. Or il a été proposé par Park et al. [158], que la diffusion de l'indium est facilitée par la formation de telles phases, celles-ci jouant le rôle de « moyen de transport » des atomes d'indium via ses lacunes cationiques. On peut facilement imaginer le même phénomène pour la diffusion du gallium. Le rapport CGI aurait donc un impact important sur la diffusion du gallium et sur les performances optoélectroniques.

Nous avons donc voulu vérifier si dans notre procédé de fabrication le rapport CGI avait une grosse influence sur les performances de nos dispositifs photovoltaïques. Pour cela, nous avons comparé les valeurs du rapport CGI issues des mesures XRF après recuit avec les propriétés des couches obtenues ainsi que les performances optoélectroniques de nos empilements quel que soit le type de procédé qu'ils aient subi. Peu de différences ont été observées au niveau de la cristallinité et de la composition chimique des couches. En revanche l'étude des réponses optoélectroniques des dispositifs a été intéressante. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-25.

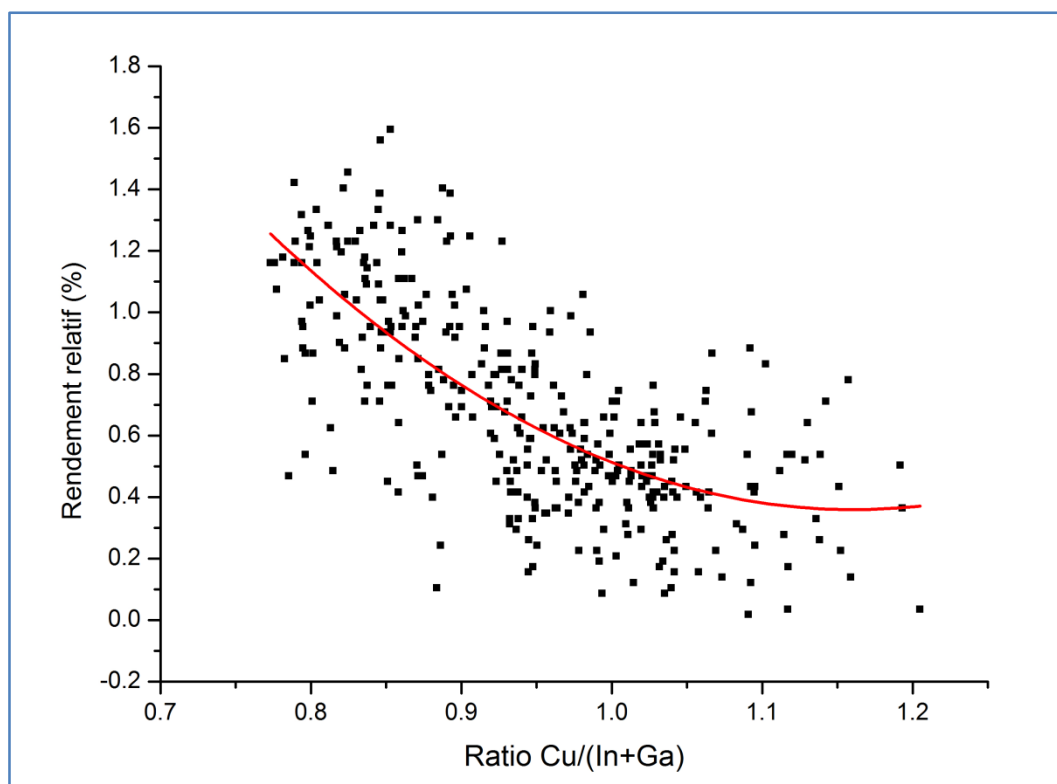


Figure 3-25: Evolution du rendement de conversion des cellules en fonction du rapport CGI après recuit

Malgré la diversité des échantillons, une tendance très claire apparaît : les rendements de conversion sont meilleurs lorsque les absorbeurs préparés ont des rapports CGI compris entre 0.8 et 0.95. Cela confirme les critères de qualité vis-à-vis de la composition chimique des absorbeurs déjà présentés au **Chap2.2.4**. Il est difficile de dire si cette amélioration du rendement est due à une meilleure diffusion du gallium car les différences de tension en circuit ouvert n'ont pas été significatives. Malgré tout, il est évident qu'un absorbeur pauvre en cuivre après recuit améliore les performances de la cellule.

4. Conclusion

L'étude de ces mécanismes réactionnels a permis de distinguer quelles réactions et mécanismes de formation sont à promouvoir et quels sont ceux à éviter afin d'obtenir des absorbeurs de haute qualité. Un parallèle avec les paramètres du procédé sera fait afin d'établir les bases de l'optimisation de notre recuit.

L'utilisation d'un excès de sélénium est nécessaire dès le début du procédé pour éviter toutes pertes en matériau et ainsi obtenir des couches avec en particulier un rapport CGI compris entre 0.8 et 0.95. L'utilisation de couches de sélénium au-dessus de l'empilement électrodéposé est une solution intéressante car elle permet une rapide saturation de l'atmosphère dès le début du procédé. En revanche, des pertes ont lieu dans nos expériences sur le four 15x15 en fin de recuit lorsque la quantité de sélénium déposé n'était pas suffisante. La combinaison d'une couche de sélénium déposée avant recuit avec l'injection de vapeurs lors du recuit est une option intéressante pour la suite qui possède d'autres avantages détaillés au prochain chapitre.

La morphologie des couches varie énormément selon le chemin réactionnel choisi pour la formation des phases ternaires. Comme énoncé à la partie **Chap3.1.3**, le ternaire CuInSe_2 peut être synthétisé par deux mécanismes différents :



Les cristallites Cu_2Se étant plus larges que celles de CuSe , le ternaire formé par la réaction Eq.2-5 est constitué de larges grains [159], morphologie nécessaire au bon transport des porteurs de charge, contrairement aux absorbeurs formés à basse température via la réaction Eq.2-4 qui eux présentent des tailles de grain inférieures à $1 \mu\text{m}$. Ainsi la formation du binaire Cu_2Se doit être privilégiée afin d'obtenir une bonne morphologie soit tout d'abord en portant des précurseurs métalliques sans couches de sélénium à des températures supérieures à 377°C puis en injectant des vapeurs de sélénium (la température de décomposition du composé CuSe en Cu_2Se est de 377°C) soit en chauffant rapidement des précurseurs métalliques avec des couches de sélénium à des températures supérieures à 377°C .

Par ailleurs, la morphologie des couches a été énormément impactée par l'utilisation de procédés de recuit trop « agressifs » tels que des recuits à des températures supérieures à 610°C qui ont généré de forts décollements entre la couche de CIGS et celle de molybdène (Figure 3-26 b)). Des montées en température trop lentes ont, quant à elles, provoqué des pertes d'éléments importantes et des défauts morphologiques dans la couche de CIGS [160] comme illustré sur la Figure 3-26 a).

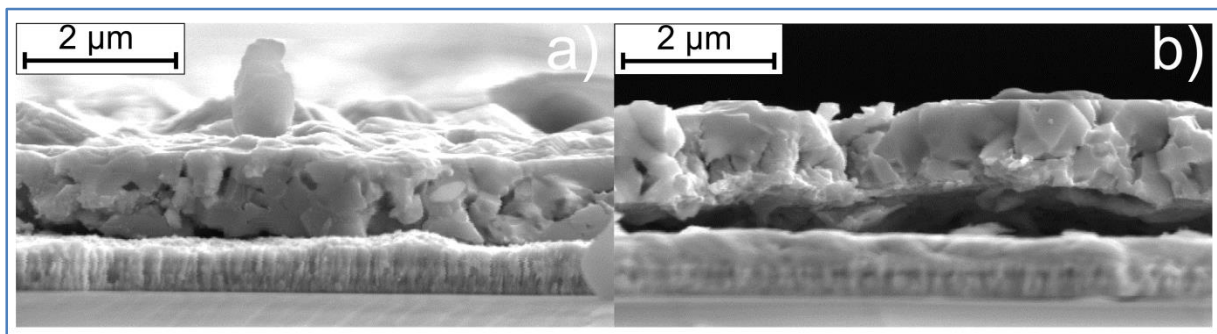


Figure 3-26: Photographies MEB en coupe de couches CIGS présentant de mauvaises morphologies: a) des "trous" et b) des décollements de la couche CIGS vis à vis de la couche de Mo.

Lors de cette étude, les absorbeurs générés à partir du système Cu-In-Ga n'ont jamais montré de profil de gap optique en « v » comme celui présenté au **Chap2.2.4**. Bien que la diffusion du gallium ait été améliorée par des durées de recuit plus importantes, le taux de gallium en surface est toujours resté faible. Ainsi le gap optique en surface n'a jamais eu des valeurs supérieures à $1,01 \text{ eV}$ correspondant au gap optique du composé CuInSe_2 . Cependant, la compréhension des mécanismes de formation a permis une nette amélioration des performances optoélectroniques des absorbeurs synthétisés à partir du four 15×15 , visible sur la Figure 3-27. Cette optimisation s'est effectuée à travers plusieurs modifications du procédé :

- L'utilisation de couches de sélénium cristallisée : nous avons utilisé le mode de dépôt par VTD ou bien effectué une cristallisation volontaire des couches amorphes via un traitement thermique à basse température ($\sim 100^\circ\text{C}$),
- L'épaisseur des couches de sélénium a été augmentée pour assurer un recuit sous excès de sélénium dès le début du procédé,

- Les profils thermiques employés ont été modifiés avec des montées en température très rapides pour éviter le plus possible la gamme de température comprise entre 200° et 400°C. Les pertes en indium ont ainsi pu être réduites et la formation de binaires Cu_{2-x}Se favorisée,
- Les temps de recuit à haute température ont été multipliés par un facteur 4 afin de favoriser l'interdiffusion entre les deux ternaires et d'améliorer la cristallographie de la couche en incorporant les résidus de sélénium encore présents dans l'enceinte,
- Les modes opératoires ont été modifiés avec l'utilisation d'enceinte réactionnelle en graphite et la réduction de l'espace entre la surface de l'échantillon et les parois. Il en résulte un meilleur confinement des vapeurs de sélénium et une meilleure incorporation,

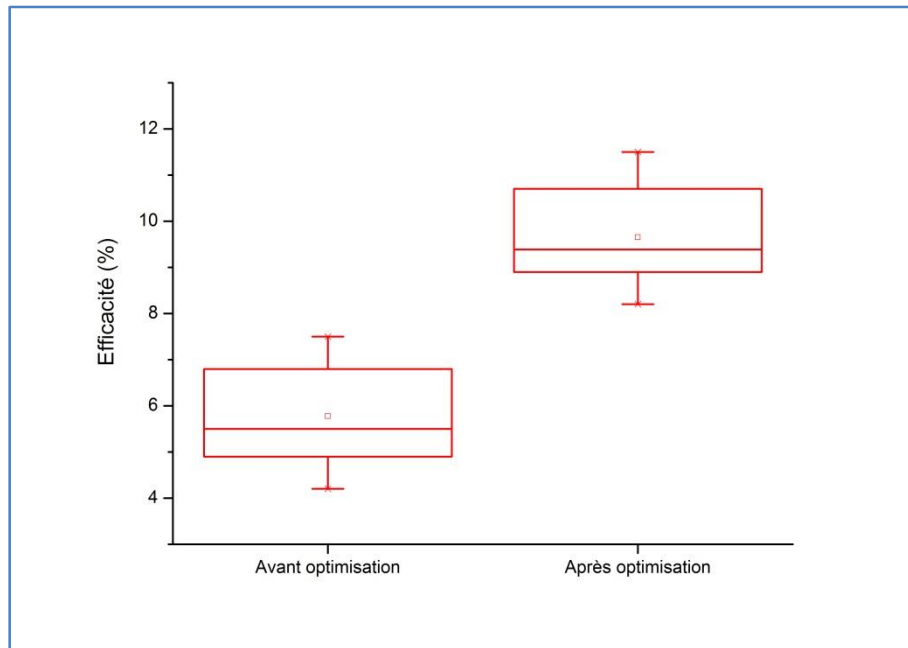


Figure 3-27: Efficacité relative des dispositifs photovoltaïques fabriqués à partir du four 15x15 avant et après optimisation.

Grâce à ces connaissances, un procédé de fabrication sur les fours prototypes semi-industriels a été proposé. Le chapitre 4 concerne la présentation de ce procédé, de ses avantages et inconvénients et de l'optimisation dont il a fait l'objet. Certains paramètres cruciaux du procédé industriel ont été retenus et on fait l'objet d'un plan d'expérience (« DOE » pour Design Of Experiments) afin d'effectuer une étude fine du procédé et aboutir à une corrélation entre les paramètres optoélectroniques des absorbeurs synthétisés et les propriétés du matériau grâce à un modèle empirique.

Chapitre 4

Optimisation de recuits de précurseur métallique électrodéposé

1. LES DIFFERENTS TYPES DE RECUIT.....	103
1.1. Recuit de précurseur avec couches de sélénium évaporées.....	103
1.2. Recuit avec injection de vapeurs de sélénium.....	104
1.3. Recuit avec utilisation de couches de sélénium évaporées et injection de vapeurs.....	104
2. OPTIMISATION DU PROCEDE DE SELENISATION.....	106
2.1. Choix des paramètres.....	106
2.1.1. L'épaisseur des couches électro-déposées « ED ».....	106
2.1.2. Quantité de sodium déposé avant recuit « Na ».....	108
2.1.3. L'épaisseur de la couche de sélénium évaporée « Se ».....	108
2.1.4. Paramètre de recuit 1 « TT1 ».....	108
2.1.5. Paramètre de recuit 2 « TT2 ».....	109
2.2. Déroulement du DOE.....	109
2.3. Analyse du plan d'expérience.....	111
2.3.1. Tension en circuit ouvert « V_{co} ».....	112
2.3.2. Courant de court-circuit « J_{cc} ».....	113
2.3.3. Facteur de forme « FF ».....	114
2.3.4. Résistance série « R_s ».....	116
2.3.5. Résistance de court-circuit « R_{sh} ».....	117
2.3.6. Rendement de conversion.....	118
2.4. Modélisation empirique du procédé de sélénisation.....	119
2.5. Discussion et optimisation du procédé de sélénisation.....	120
2.5.1. Diminution de l'épaisseur de précurseur.....	121
2.5.2. Ajout de sodium.....	121
2.5.3. Variation de l'épaisseur de la couche de sélénium.....	122
2.5.4. Diminution du flux de sélénium.....	125
2.5.5. Augmentation de la température de sélénisation.....	125

2.6.	Bilan de l'optimisation du procédé de sélénisation	125
3.	OPTIMISATION DU PROCEDE DE SULFURATION.....	126
3.1.	Choix des paramètres	127
3.1.1.	Epaisseur de précurseur « ED »	127
3.1.2.	Epaisseur de couche de sélénium « Se »	127
3.1.3.	Durée de l'étape de sulfuration « Temps »	128
3.1.4.	Flux de soufre « F _{soufre} »	129
3.1.5.	Etape de recuit intermédiaire « Eint »	129
3.2.	Déroulement du DOE	130
3.3.	Impact des paramètres du procédé sur les réponses étudiées	132
3.3.1.	Tension en circuit ouvert « V _{co} »	132
3.3.2.	Courant de court-circuit « J _{cc} »	133
3.3.3.	Facteur de forme « FF »	135
3.3.4.	Résistance série « R _s »	136
3.3.5.	Résistance de court-circuit « R _{sh} »	137
3.3.6.	Rendement de conversion	138
3.4.	Modélisation du procédé	140
3.5.	Discussion et optimisation du procédé de sulfuration	141
3.5.1.	Diminution de l'épaisseur de précurseur	141
3.5.2.	Variation de l'épaisseur de la couche de sélénium	142
3.5.3.	Ajout d'une étape intermédiaire	144
3.5.4.	Diminution du flux de soufre	144
3.5.5.	Augmentation de la durée de l'étape de sulfuration	144
3.6.	Bilan de l'optimisation du procédé de sulfuration	145

La suite logique de notre étude a été le transfert des connaissances acquises sur le four de R&D au procédé de fabrication industriel développé par l'entreprise Nexcis. En parallèle du procédé de recuit standard utilisé par la ligne pilote, nous avons proposé et développé un recuit original. Son optimisation s'est effectuée à travers deux études : la première a concerné l'étape de sélénisation du précurseur électrodéposé à travers la variation de divers paramètres cruciaux. Puis les résultats de cette première étude ont été repris dans une deuxième optimisation en rajoutant l'influence de l'incorporation de l'élément soufre dans la couche d'absorbeur. Les composés pentanaires Cu(In,Ga)(Se,S)₂ (CIGSSe) ainsi formés ont permis d'obtenir des absorbeurs avec des profils de gap optiques en « v » améliorant les rendements de conversion à travers des tensions de circuit-ouvert plus élevées.

1. Les différents types de recuit

Contrairement au four 15x15 utilisé dans le chapitre précédent, les fours prototypes semi- industriels ont la capacité d'injecter directement dans la chambre de procédé des vapeurs de sélénium et/ou de soufre. L'approvisionnement en sélénium lors du recuit n'est donc plus problématique et permet d'utiliser des techniques de recuit différentes.

Sauf indication contraire, tout échantillon étudié dans ce chapitre présentera les propriétés suivantes :

Epaisseur Mo	Epaisseur précurseur	Cu/(In+Ga)	Ga/(Ga+In)
~ 600 nm	~ 650 nm	0,85-0,95	0,30-0,35

Ces échantillons auront la dénomination « précurseur standard ».

1.1. Recuit de précurseur avec couches de sélénium évaporées

Ce type de recuit (recuit 1) est le même que celui utilisé dans le chapitre 3. Une couche de sélénium est déposée sur le précurseur métallique avant l'étape de recuit et constituera le seul approvisionnement en sélénium durant tout le procédé de traitement thermique. Dans le cas du procédé industriel, ce dépôt est effectué via la technique de dépôt par transport de vapeurs (VTD) décrite précédemment (*Chap2.2.3.2*). Pendant ce procédé, le substrat est chauffé et permet la formation d'une couche de sélénium cristallisée sous forme trigonale, contrairement au dépôt par évaporation thermique utilisé dans le chapitre 3.

L'épaisseur de la couche utilisée est un moyen indirect de contrôler la quantité de vapeurs de sélénium disponibles lors du recuit. Elle est généralement comprise entre 1 µm et 3 µm. Que ce soit sur le four 30x60 ou 60x120, les échantillons sont recuits sous atmosphère inerte à une température comprise entre 400 et 600°C. La montée en température est quant à elle très rapide (40°/sec) et limite les pertes de matière.

Les mécanismes réactionnels mis en jeu ont déjà été présentés dans le chapitre 3 et consistent essentiellement en la formation de binaires à base de sélénium à température intermédiaire via la consommation du précurseur métallique. A plus haute température, les binaires réagissent entre eux pour former les phases ternaires et quaternaires.

Bien qu'apportant de bons résultats sur de petits substrats, ce type de recuit n'est pas intéressant à l'échelle industrielle en raison d'un contrôle difficile des pressions partielles en sélénium tout le long du procédé et d'un appauvrissement de l'atmosphère en sélénium au fur et à mesure que celle-ci réagit

avec le précurseur. Les couches alors formées présentent des incorporations en sélénium très inhomogènes créant des pertes de performances.

1.2. Recuit avec injection de vapeurs de sélénium

Un autre type de recuit (recuit 2) a été testé : il n'utilise pas de couches de sélénium pré-évaporées avant recuit. L'approvisionnement en sélénium est assuré par l'injection de vapeurs de sélénium élémentaire. Le précurseur métallique est donc chauffé pendant le recuit et des vapeurs de sélénium sont injectées dans la chambre. Ce procédé est une solution bon marché, très compétitive qui est réalisable sous pression atmosphérique évitant ainsi l'utilisation de techniques sous vide très contraignantes et très coûteuses mais il assure aussi une consommation réduite de matières premières.

Ce procédé est utilisé par l'entreprise Nexcis pour sa ligne pilote de production de modules CIGS en raison des rendements de conversion plus élevés qu'il a permis d'obtenir par rapport aux autres types de recuit testés. Cependant, bien que les performances optoélectroniques de tels dispositifs soient élevées avec des rendements de conversion de l'ordre de 12-13%, elles restent limitées par des tensions en circuit ouvert (V_{co}) assez faibles, ne dépassant pas les 0,56 V en filière CIGS. Les dispositifs ainsi formés se comportent comme une cellule $CuInSe_2$ classique et ne bénéficient pas de V_{co} élevé. La raison principale est un gap optique de l'absorbeur relativement faible, résultat de la répartition non homogène du gallium dans l'épaisseur de la couche (*Chap2.1.2.*).

Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de ce recuit sont différents de ceux déjà vus au chapitre 3, surtout d'un point de vue cinétique. Pendant ce recuit le précurseur métallique s'homogénéise correctement sous la forme d'une phase ternaire métallique de type $Cu_9(In,Ga)_4$ avec un excès d'indium élémentaire. Puis les binaires habituels sont formés mais les fortes cinétiques de réactions des composés ternaires ou quaternaires rendent leur détection difficile. L'absence de formation lente de phases binaires pourrait expliquer l'important gradient de gallium observé dans ce type de recuit. Il est possible de reproduire les mécanismes du recuit 1 en injectant les vapeurs de sélénium à plus basse température. Cependant, cela pose de nombreux problèmes industriels notamment au niveau de la quantité de sélénium consommée pour assurer un approvisionnement constant ainsi qu'au niveau de la conception et de l'agencement des équipements.

Une alternative est l'utilisation d'un dernier type de recuit hybride que nous avons proposé, étudié et optimisé tout au long de ce travail de thèse.

1.3. Recuit avec utilisation de couches de sélénium évaporées et injection de vapeurs

Ce troisième et dernier procédé de recuit (recuit 3) est en réalité la combinaison des deux options précédentes. Une couche de sélénium est évaporée par VTD sur le précurseur métallique électrodéposé puis cet empilement est préchauffé à une température T_1 pendant quelques minutes. Par la suite des vapeurs de sélénium sont injectées dans la chambre afin d'assurer un approvisionnement en sélénium suffisant.

Ainsi en début de procédé, la couche de sélénium évaporée permet la formation progressive de binaires et on retrouve la configuration expérimentale des échantillons du Chapitre 3. A haute température ($T_2 > T_1$), l'injection de vapeurs de sélénium permet de saturer l'atmosphère en sélénium et assure un approvisionnement constant. Les pertes de matière sont ainsi minimisées.

Les absorbeurs obtenus via ce procédé sont caractérisés par une diffusion du gallium plus homogène sur toute l'épaisseur de la couche et des gaps optiques plus élevés par rapport à ceux obtenus à partir du recuit de type 2. Ce phénomène est très visible sur la Figure 4-1, lorsque l'on compare le profil élémentaire obtenu par GDOES d'un échantillon ayant subi le recuit 2 avec celui d'un échantillon ayant subi un recuit de type 3.

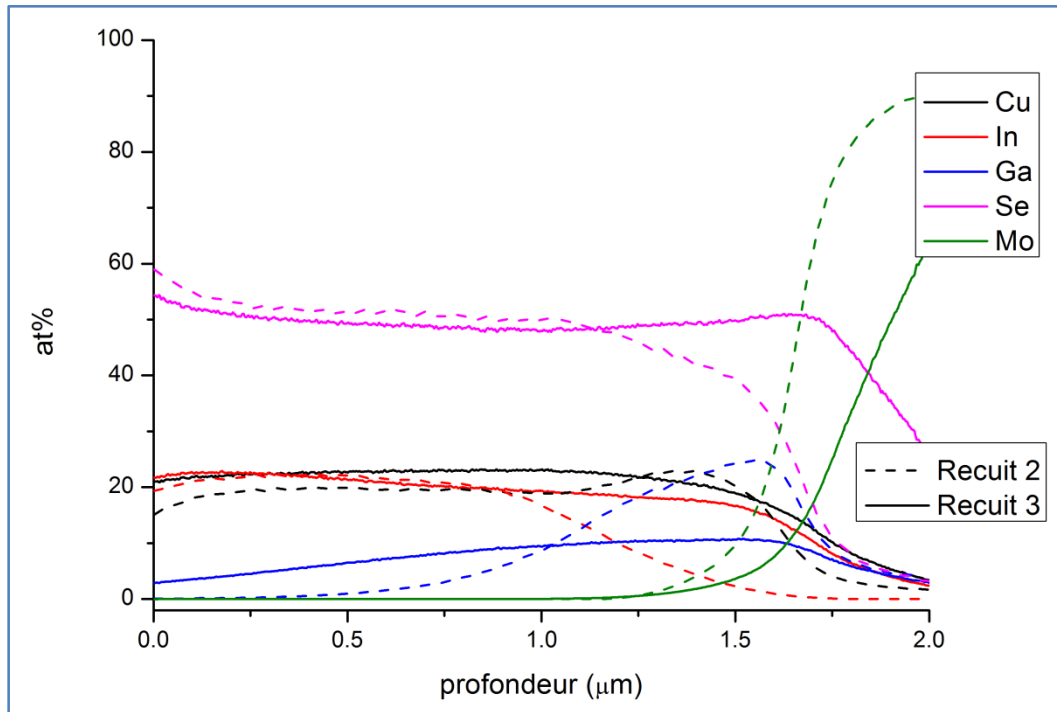


Figure 4-1: Profils élémentaires obtenus par analyse GDOES d'échantillons ayant subi un recuit de types 2 et 3.

En plus de présenter des avantages au niveau des mécanismes réactionnels, ce recuit permet de diminuer la consommation en sélénium en utilisant le dépôt d'une couche de sélénium d'épaisseur choisie. L'injection de vapeurs à haute température est moindre par rapport à un recuit de type 2 ce qui s'avère intéressant d'un point de vue industriel.

Malgré tous ces avantages, les premiers absorbeurs obtenus à partir du recuit de type 3 se sont avérés moins performants. L'amélioration du paramètre V_{co} s'est souvent faite au détriment du courant de court-circuit J_{cc} et du facteur de forme FF comme on peut le constater sur la Figure 4-2 présentant les résultats optoélectroniques d'absorbeurs préparés avec les 3 types de recuit. Ces statistiques ont été calculées à partir d'une vingtaine d'échantillons industriels pour chaque recuit.

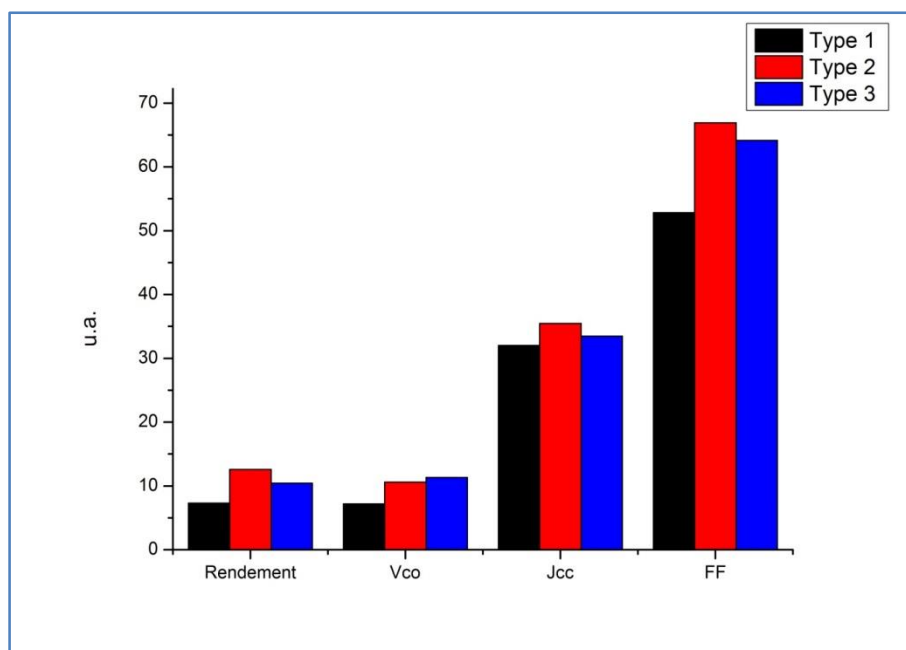


Figure 4-2: Comparaison des résultats optoélectroniques des trois types de recuit.

Une étude du recuit de type 3 a donc été menée afin de déterminer les raisons de ces différences de performances optoélectroniques et d'optimiser en conséquence les paramètres du procédé, le but étant d'obtenir un matériau au minimum aussi performant que celui réalisé avec un recuit de type 2.

2. Optimisation du procédé de sélénisation

L'optimisation du procédé de recuit 3 est complexe car elle nécessite l'étude de nombreux paramètres spécifiques ou non de l'étape. En effet, la qualité des absorbeurs obtenus après recuit est très dépendante des étapes précédant ce procédé. Les paramètres concernant l'électrodépôt du précurseur métallique (épaisseur des couches, composition chimique, ordre des empilements...), le dépôt de la couche de sélénium (type de dépôt, épaisseur, cristallinité du dépôt avant recuit...) et enfin le recuit en lui-même (type de profil thermique, température ciblée, pression partielle en sélénium...) sont tous très importants et méritent d'être étudiés en détails. Les étapes de fabrication qui permettent de terminer la cellule photovoltaïque ont aussi un impact non négligeable sur les propriétés du dispositif créé mais elles ne feront pas partie du périmètre de cette étude.

Cinq paramètres du recuit de type 3 ont été retenus pour cette étude pour leur grande flexibilité et leur fort impact sur la qualité des absorbeurs synthétisés. Ils seront analysés via un plan d'expérience DOE pour « design of experiment » [161]. Leur impact direct sur les performances des dispositifs et l'influence des interactions entre deux ou plusieurs de ces paramètres ont été tout particulièrement étudiés afin d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors du recuit.

2.1. Choix des paramètres

2.1.1. L'épaisseur des couches électro-déposées « ED »

L'épaisseur de la couche d'absorbeur formée, est directement liée à l'épaisseur de précurseur métallique utilisée qui conditionne la quantité de rayonnement solaire absorbé par le dispositif photovoltaïque (*Chap1.2.1.*). Dans notre cas, les couches ont des épaisseurs de l'ordre de 1,5 à 2,5 μm ,

ce qui est largement suffisant pour convertir tout le spectre solaire. Ce DOE a été l'occasion de vérifier si une modification de cette épaisseur avait un effet sur les performances optoélectroniques. En effet, une diminution de ce paramètre est très avantageuse car outre une réduction des coûts de fabrication en utilisant moins de matière première, elle permet aussi de diminuer les temps de procédé et donc d'augmenter la cadence de production.

Une simulation 1D via le logiciel SCAPS [162] a été effectuée pour vérifier l'influence de ce paramètre sur les résultats optoélectroniques. Le modèle utilisé lors de la simulation a été construit empiriquement en couplant les courbes courant-tension d'absorbeurs issus de la ligne de production de Nexcis avec les caractérisations de ces couches via diverses techniques. Dans la simulation effectuée, on a fait varier l'épaisseur de l'absorbeur de 1 à 3 μm et les résultats optoélectroniques simulés sont présentés sur la Figure 4-3. Il est évident que l'augmentation de l'épaisseur d'absorbeur de 1 à 3 μm améliore les résultats optoélectroniques. Cependant cette amélioration est limitée : si on s'intéresse au gain d'efficacité, il n'est en réalité que de 0,6% avec des gains de V_{co} de 0,003V et de J_{cc} de 1,5 mA. Cette simulation nous donne donc deux informations : la réduction de l'épaisseur de précurseur entraîne une diminution des résultats optoélectroniques des dispositifs créés mais cette perte sera relativement faible par rapport aux performances obtenues.

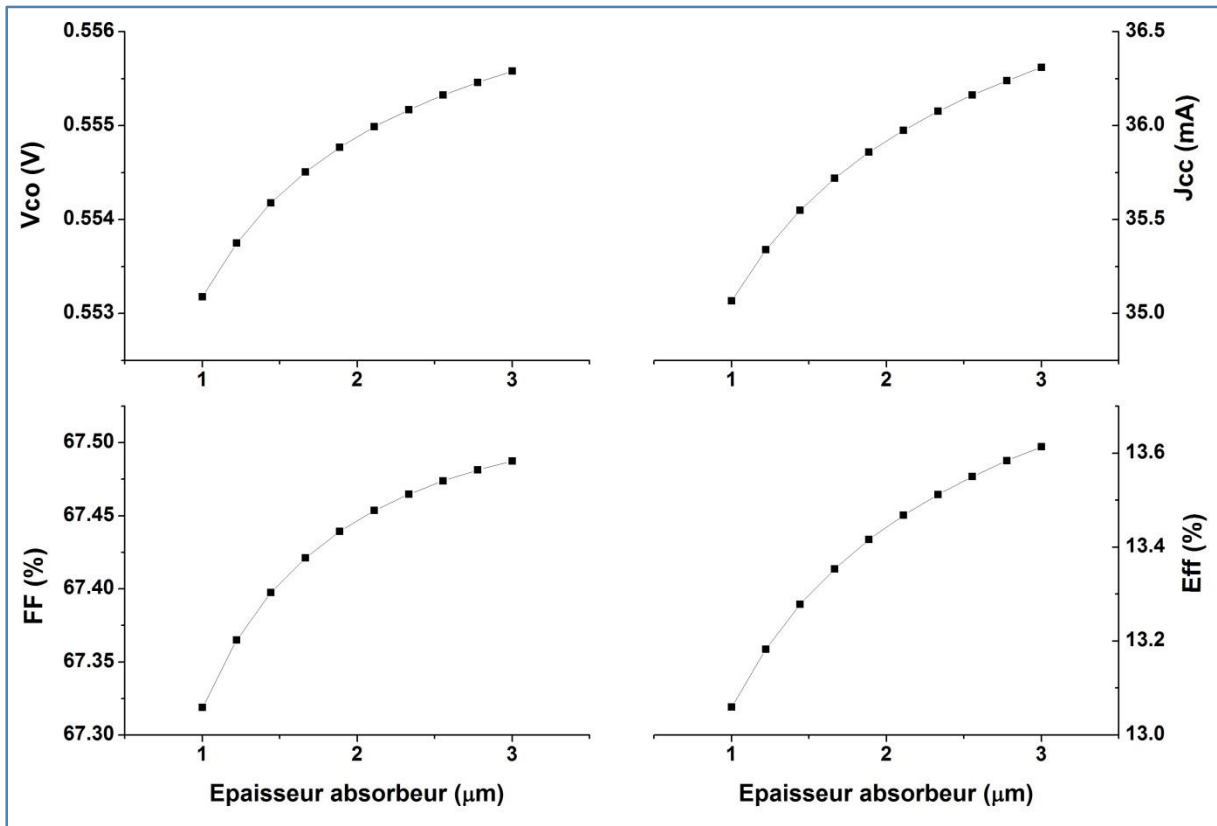


Figure 4-3: Simulation par SCAPS de l'influence de l'épaisseur d'absorbeur CIGS sur les rendements optoélectroniques.

L'étude de ce paramètre pour notre DOE est donc très intéressante avec à la clé une possible réduction des coûts de fabrication mais aussi une amélioration des performances optoélectroniques. Outre leur épaisseur, les précurseurs utilisés conserveront leurs propriétés habituelles avec des rapports CGI et GGI standards. Ce paramètre sera nommé paramètre « ED ».

2.1.2. Quantité de sodium déposé avant recuit « Na »

L'effet du sodium sur les absorbeurs à base de CIGS a déjà été traité au **Chap1.4.2.** Il a principalement deux effets. Tout d'abord, il modifie les réactions de formation des couches de CIGS en modifiant les enthalpies de formation des binaires [163] favorisant l'apparition de phase Cu_{2-x}Se à plus basse température. Il en résulte des couches minces CIGS mieux cristallisées avec de larges grains. Ensuite il a aussi un effet dopeur en passivant la surface des grains de CIGS mais aussi en remplaçant les défauts d'anti-sites In_{Cu} et en limitant la formation de phase ODC [42][164]. Tout ceci améliore la conductivité de l'absorbeur et les performances optoélectroniques des dispositifs.

Lors de la formation d'une couche CIGS le sodium migre naturellement à partir du substrat en verre ou un ajout volontaire, le plus souvent sous forme de fluorure de sodium NaF [165], est effectué dans le cas de substrat flexible. Cette diffusion naturelle à partir du substrat est cependant très lente et a peu d'influence lors de la croissance de la couche dans un procédé RTP [166]. C'est pourquoi un dépôt de sodium a été en faisant varier la concentration de la solution de NaF. Le but de cette étape est d'avoir un contrôle complet sur la quantité de sodium mis en jeu lors du procédé de recuit et d'étudier précisément son impact sur la croissance du matériau.

Ce paramètre est donc important pour l'amélioration de notre procédé à la fois d'un point de vue industriel avec la possibilité de réduire les pertes par recombinaison au sein de la couche de CIGS et aux joints de grains mais aussi d'un point de vue réactionnel. Cependant, la quantité de sodium utilisée doit être optimisée pour que cet ajout ne dégrade pas les performances optoélectroniques. On appellera ce paramètre, paramètre Na.

2.1.3. L'épaisseur de la couche de sélénium évaporée « Se »

La première partie du procédé de recuit étudié consiste à faire chauffer rapidement un empilement constitué du précurseur métallique et d'une couche de sélénium. Ainsi en modifiant l'épaisseur de cette couche, il est possible de contrôler la quantité de vapeurs de sélénium disponibles lors de la formation des premiers binaires. Comme discuté au **Chap3.4.**, la formation de binaires Cu_{2-x}Se est à privilégier pour obtenir des couches CIGS à larges grains et ainsi faciliter le transport de charges. L'utilisation de couches de sélénium plus ou moins épaisses pourrait donc être un moyen indirect de favoriser ce chemin réactionnel.

Par ailleurs, des tests préliminaires ont permis de mettre en évidence un lien entre cette épaisseur et certains paramètres électriques des dispositifs ainsi synthétisés. Cependant, il a été difficile de reproduire ces résultats. Le DOE sera donc l'occasion de clarifier cette hypothèse à travers l'étude de diverses épaisseurs comprises en 200 nm et 1000 nm. Pour la suite, nous nommerons cette variable comme étant le paramètre « Se ».

2.1.4. Paramètre de recuit 1 « TT1 »

Deux paramètres concernant le recuit vont être étudiés. Le premier permet de contrôler directement le flux de sélénium injecté lors du recuit. C'est un paramètre important dans le procédé de recuit car il permet de vérifier si la sélénisation à haute température se fera sous un excès de sélénium ou non. L'impact de cet excès est très important à la fois au niveau des chemins réactionnels qu'il privilégie mais aussi au niveau de l'incorporation du sélénium dans l'absorbeur et de la sélénisation plus ou moins conséquente de la couche de Mo.

D'autre part, ce flux a un impact direct sur la quantité de sélénium consommée à chaque recuit. La diminuer est un avantage économique important car un tel procédé permettrait de réduire les coûts de fabrication de modules photovoltaïques de façon drastique.

Plusieurs valeurs vont être étudiées durant ce DOE. Une valeur standard et une valeur plus faible correspondant à des flux inférieurs à ceux habituellement utilisés dans le procédé de recuit standard. Nous appellerons ce paramètre « TT1 ».

2.1.5. Paramètre de recuit 2 « TT2 »

Le deuxième paramètre du recuit qui sera étudié concerne la température maximale à laquelle sont portés les échantillons durant le procédé. C'est un paramètre qui a principalement une influence sur la qualité morphologique des couches formées mais aussi sur leur homogénéité. La modification de ce paramètre permet aussi de faire varier la température à laquelle est porté le substrat durant la formation de la couche CIGS favorisant ou non la formation d'une couche de MoSe₂ [49].

D'autre part, ce paramètre impose une contrainte industrielle. Outre le fait qu'une température plus élevée implique des coûts de fabrication plus élevés, elle impose aussi l'utilisation de substrat résistant à ces gammes de température. La dégradation de la planéité du substrat sera donc prise en compte lors de l'analyse de nos résultats concernant ce paramètre.

Pour le DOE, en plus de la valeur standard utilisée, une température légèrement plus élevée sera étudiée. Pour la suite nous nous référerons à ce paramètre via la dénomination « TT2 ».

La Figure 4-4 résume l'ensemble des paramètres étudiés dans ce plan d'expérience et leur emplacement dans le procédé de fabrication.

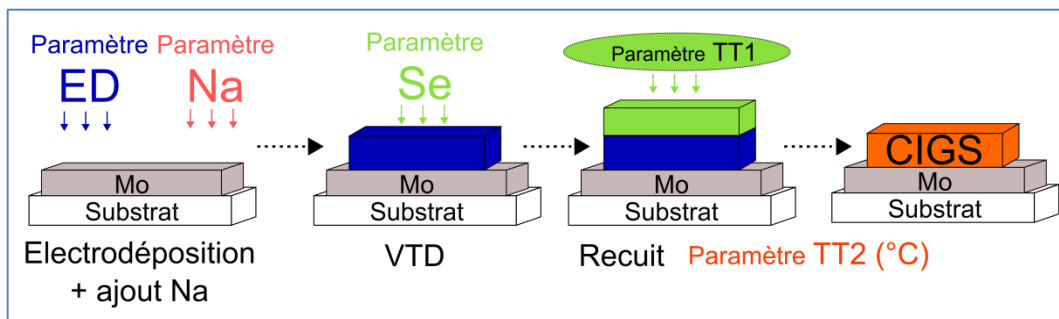


Figure 4-4: Résumé des paramètres étudiés lors de l'optimisation du procédé de sélénisation et leur emplacement dans le procédé de fabrication.

2.2. Déroulement du DOE

Cette étude a été effectuée sur le four de recuit semi-industriel 60x120. Le Tableau 4-1 résume les différentes valeurs des paramètres étudiés ainsi que le domaine d'étude du plan d'expérience. Nous avons fait varier les valeurs des paramètres autour de leur point de fonctionnement standard (std).

Un des objectifs de ce plan d'expérience est d'étudier l'impact direct de ces paramètres sur le procédé. Or les interactions entre ces paramètres d'ordre deux ou plus élevé peuvent aussi avoir des effets non négligeables sur la qualité des couches synthétisées. Ce sont des phénomènes le plus souvent « cachés » qui sont difficiles à prévoir et à étudier avec des expériences classiques.

Paramètre	Valeur 1	Valeur 2
ED	std -16%	std +16%
Na	std	std +20%
Se	200 nm	1000 nm
TT1	std -12%	std
TT2	std	std +3%

Tableau 4-1: Domaine d'étude du plan d'expérience.

Afin d'étudier ces effets d'interaction entre les paramètres nous avons choisi d'utiliser un plan d'expérience du type factoriel classique [167]. Nous nous sommes alors intéressés au logiciel JMP10 de SAS et l'option « plan d'expérience optimum » qu'il propose. Cette fonctionnalité permet de créer un plan d'expérience sur-mesure suivant ses besoins (étude des effets principaux, des interactions d'ordre 2 ou carrées) et ses ressources (nombre d'échantillons disponibles, nombre d'échantillons répliqués). Finalement, le plan sélectionné permet d'étudier les effets principaux et les interactions d'ordre 2 des 5 paramètres sélectionnés avec seulement 27 échantillons dont 9 étant des échantillons répliqués. Le Tableau 4-2 résume les essais effectués lors de ce plan d'expérience répartis de façon aléatoire. Les dénominations « 1 » et « 2 » correspondent aux valeurs 1 et 2 énoncées dans le Tableau 4-1.

Comme on peut le constater sur cette liste, chaque échantillon a été généré sur-mesure. Il a fallu apporter un soin tout particulier au suivi de chacun d'entre eux et faire des contrôles après chaque étape pour vérifier le bon déroulement du plan. Par exemple, des mesures XRF nous ont permis de vérifier les épaisseurs des couches de précurseur et de sélénium déposées et des quantifications des mesures GDOES ont validé les valeurs utilisées pour le paramètre Na. Les paramètres TT1 et TT2 ont été suivis en direct lors du recuit grâce à divers outils de contrôle.

Les réponses analysées lors de ce plan d'expérience sont de deux types :

- les réponses optoélectroniques des dispositifs photovoltaïques : le rendement de conversion η , la tension en circuit ouvert V_{co} , le courant de court-circuit J_{cc} , le facteur de forme FF, la résistance série R_s et la résistance de court-circuit R_{shunt} ,
- les propriétés du matériau synthétisé issues des résultats de caractérisation : composition chimique, profil élémentaire, morphologie.

Ces deux types de réponses bien distincts ont été l'occasion d'effectuer des corrélations et de relier certains paramètres optoélectroniques avec des paramètres du matériau. Grâce aux connaissances obtenues en étudiant les mécanismes de réaction, des hypothèses ont été faites afin d'expliquer les réponses lors de la variation de tel ou tel paramètre de procédé.

Echantillon	ED	Na	Se	TT1	TT2
1	2	2	2	1	2
2	2	1	1	1	2
3	2	2	2	2	2
4	2	2	1	2	2
5	2	1	1	2	2
6	1	2	1	1	2
7	2	1	1	2	2
8	1	2	2	2	2
9	1	2	1	2	2
10	1	1	1	2	2
11	1	2	2	1	2
12	1	1	2	1	2
13	2	1	2	1	2
14	2	1	2	2	2
15	2	1	2	2	2
16	1	2	2	1	2
17	2	2	2	1	2
18	2	2	1	1	2
19	1	1	1	1	2
20	1	2	2	2	2
21	2	2	2	2	2
22	1	1	2	1	2
23	2	1	2	1	2
24	1	1	2	2	2
25	1	1	2	2	2
26	1	1	1	1	2
27	2	2	1	1	2

Tableau 4-2: Plan d'expérience généré par le logiciel "JMP10".

2.3. Analyse du plan d'expérience

L'analyse des résultats du DOE a été effectuée à l'aide de deux logiciels : JMP10 et Statistica 8.0. Des modèles généraux de régression (GRM pour « General Regression Model »), méthode des moindres carrés ont été utilisés. Seuls les effets principaux de chaque paramètre et les interactions d'ordre 2 ont été étudiés. A chaque fois, les paramètres ou interactions ayant un impact négligeable sur la réponse ont été éliminés et une nouvelle régression a été effectuée avec les paramètres restants. Afin d'identifier les paramètres ayant des impacts non négligeables sur la réponse nous nous sommes intéressés à la p-value des effets étudiés. Les effets inférieurs à une valeur seuil de 0.05 (qui correspond aux erreurs expérimentales) ont été considérés comme ayant un impact important sur la réponse.

2.3.1. Tension en circuit ouvert « V_{co} »

Les premières régressions effectuées ont permis de déterminer que les interactions Na*TT2 et TT1*TT2 avaient des effets négligeables sur cette réponse. Après élimination de ces paramètres, nous avons obtenu une régression avec un coefficient de détermination R^2 de 96,5%. Pour la réponse V_{co} , le Pareto correspondant est présenté sur la Figure 4-5.

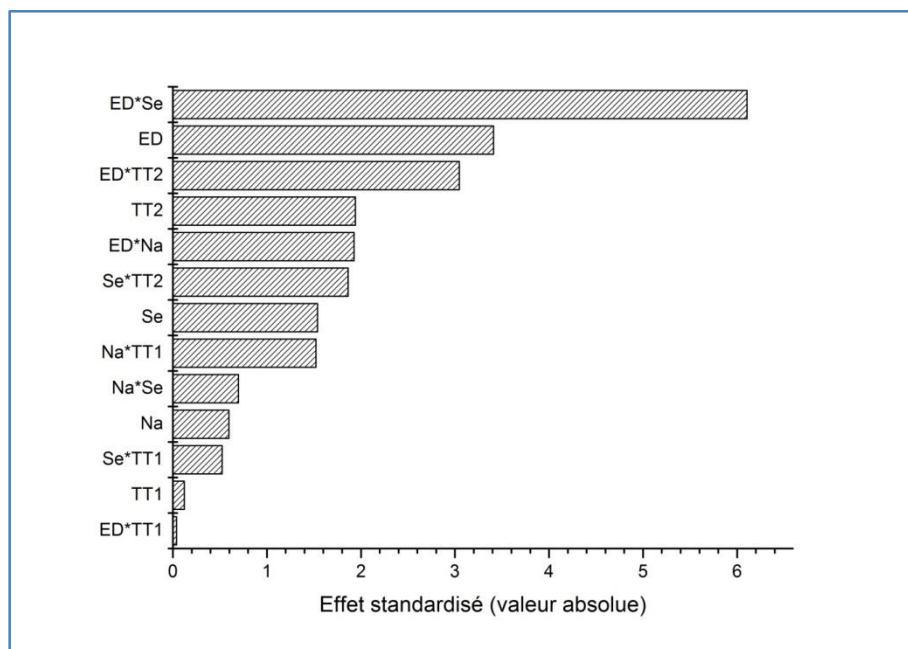


Figure 4-5: Pareto montrant l'impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur la tension circuit ouvert.

Sur le domaine d'étude, l'analyse de ce Pareto montre que le changement qui va le plus modifier le V_{co} est le paramètre ED et ses interactions avec les paramètres TT2 et Se. On notera que le paramètre TT2 et son interaction avec le paramètres Se ont aussi un impact mais négligeable sur la réponse. Les paramètres restants ont une influence minimale sur la réponse. Ces effets peuvent être négatifs ou positifs : par exemple, l'augmentation du paramètre ED aura un effet négatif sur l'augmentation du V_{co} . L'ensemble de ces effets est résumé sur le Tableau 4-3 et les paramètres ayant le plus d'impact sont représentés en gras.

Comme énoncé précédemment, une augmentation de l'épaisseur de précurseur diminue les performances des dispositifs. Le modèle prévoit, en effet, une diminution du V_{co} lorsque l'épaisseur du précurseur augmente. Des épaisseurs plus fines que l'épaisseur standard habituellement utilisée permettraient donc une amélioration de la réponse comme le prouvent les échantillons de ce DOE avec une moyenne de V_{co} supérieure de 20 mV par rapport à la valeur des échantillons standard. Les interactions secondaires de ce paramètre avec les paramètres TT2 et Se ont un impact non négligeable sur le procédé. Si l'épaisseur du précurseur est réduite, ces paramètres doivent être augmentés pour maximiser l'effet de ses interactions. Bien que l'ajout de sodium ait un effet positif sur le V_{co} , ses interactions avec les autres paramètres et notamment le flux de sélénium lors du recuit peuvent contrebalancer ce phénomène. En effet, il convient de remarquer que les effets répertoriés dans ce tableau doivent être considérés dans leur ensemble. A première vue, l'effet direct de l'ajout de sodium a un effet positif sur le V_{co} mais si on prend en compte les interactions d'ordre 2 qu'il a avec les autres paramètres, l'effet global de l'ajout peut être modifié.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	-1.46E-02	1.13E-02
Na	5.34E-01	5.70E-01
Se	3.06E-03	1.68E-01
TT1	1.10E-04	9.07E-01
TT2	-8.26E-03	9.33E-02
ED*Na	9.11E-04	9.54E-02
ED*Se	1.32E-06	4.89E-04
ED*TT1	-6.27E-08	9.69E-01
ED*TT2	2.31E-05	1.87E-02
Na*Se	-1.58E-04	5.07E-01
Na*TT1	-2.50E-03	1.72E-01
Na*TT2	0.00E+00	-
Se*TT1	3.95E-07	6.17E-01
Se*TT2	-6.77E-06	1.05E-01
TT1*TT2	0.00E+00	-

Tableau 4-3: Coefficients et P-value des paramètres sur le V_{co} . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

2.3.2. Courant de court-circuit « J_{cc} »

De la même manière que pour le V_{co} , les premières régressions effectuées ont permis de déterminer que les interactions Na*TT2 et TT1*TT2 avaient des effets négligeables sur le courant de court-circuit. Ces paramètres n'ont donc pas été pris en compte dans les régressions suivantes. Finalement, nous avons obtenu une régression avec un coefficient de détermination R^2 de 94%. Le Pareto équivalent est présenté sur la Figure 4-6.

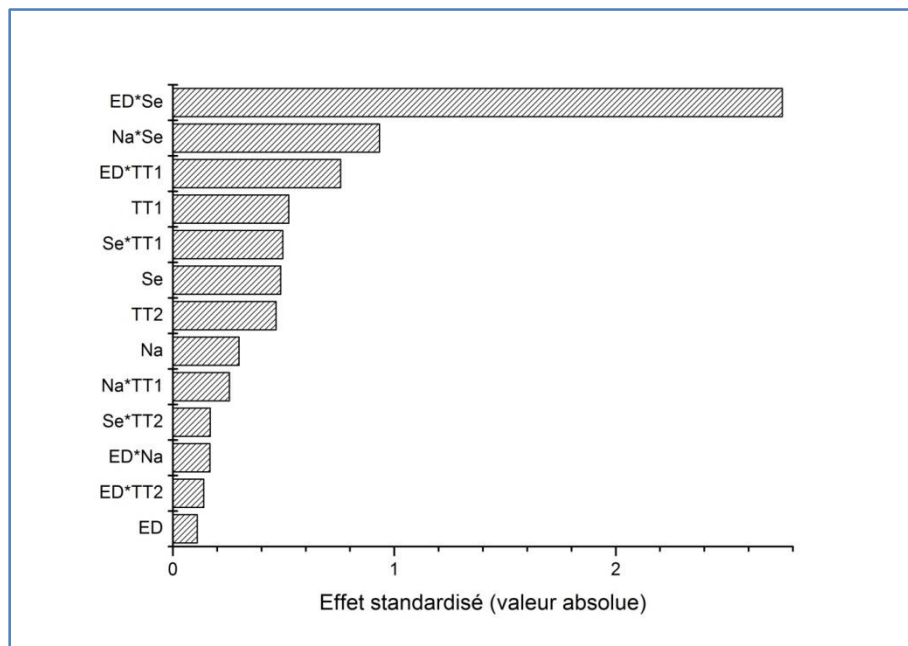


Figure 4-6: Pareto montrant l'impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur le courant de court-circuit.

Ce Pareto montre que l'interaction entre le paramètre Se et le paramètre ED a un fort effet sur le J_{cc} . Si on s'intéresse aux p-value de chaque paramètre et de leurs interactions résumées dans le Tableau 4-4, on constate que c'est le seul paramètre avec un impact non négligeable sur cette réponse.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	2.21E-02	9.16E-01
Na	-1.26E+01	7.74E-01
Se	4.57E-02	6.42E-01
TT1	-2.26E-02	6.17E-01
TT2	9.35E-02	6.55E-01
ED*Na	3.73E-03	8.72E-01
ED*Se	-2.80E-05	2.84E-02
ED*TT1	5.63E-05	4.74E-01
ED*TT2	-4.98E-05	8.93E-01
Na*Se	-9.96E-03	3.82E-01
Na*TT1	1.98E-02	8.06E-01
Na*TT2	0.00E+00	-
Se*TT1	-1.77E-05	6.35E-01
Se*TT2	-2.90E-05	8.71E-01
TT1*TT2	0.00E+00	-

Tableau 4-4: Coefficients et P-value des paramètres sur le J_{cc} . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

Généralement l'augmentation du V_{co} entraîne une chute du J_{cc} et inversement. Si on compare les effets des paramètres pour les réponses V_{co} et J_{cc} , on remarque que l'effet de l'interaction entre les paramètres ED et Se est de signe opposé. Une modification de ces paramètres entrainerait donc une modification du V_{co} et variation inverse du J_{cc} . Il semblerait donc que les paramètres ayant le plus d'impact sur ces deux réponses soient la quantité de matière mise en jeu lors du procédé de recuit. Nous en parlerons plus en détails dans la partie discussion de cette étude.

2.3.3. Facteur de forme « FF »

Après plusieurs régressions, cinq effets ont pu être éliminés. L'effet du paramètre TT2 et les effets des interactions ED*Na, Na*TT2, Se*TT1 et TT1*TT2 se sont avérés négligeables et ont pu être retirés de la modélisation. En définitive, nous avons obtenu une régression avec un coefficient de détermination R^2 de 98%. Le Pareto concernant le facteur de forme FF est présenté sur la Figure 4-7.

Pour cette réponse, les paramètres restants ont tous des effets non négligeables sur la réponse mais trois paramètres sortent du lot : TT1, ED et TT2. Ils, ou leurs interactions, ont un impact plus important que les autres comme on peut le voir sur le Tableau 4-5 avec des « P-value » bien inférieures par rapport aux autres effets.

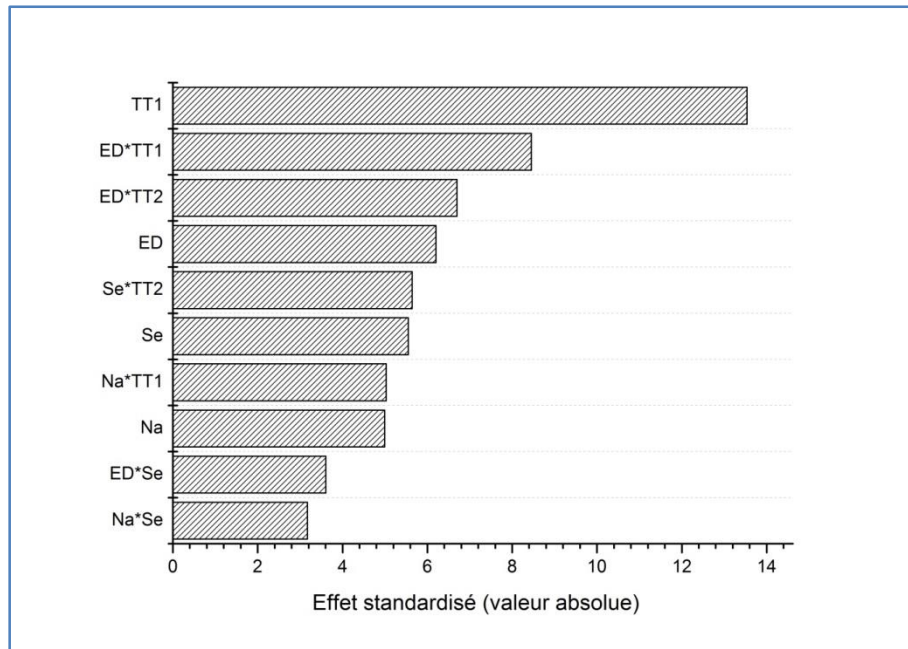


Figure 4-7: Pareto montrant l'impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur le facteur de forme.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	-9.74E-01	6.68E-05
Na	3.21E+02	4.06E-04
Se	9.28E-01	1.74E-04
TT1	1.98E-01	3.34E-08
ED*Se	6.83E-05	4.15E-03
ED*TT1	-2.48E-04	3.85E-06
ED*TT2	1.75E-03	3.39E-05
Na*Se	-6.50E-02	8.85E-03
Na*TT1	-7.19E-01	3.86E-04
Se*TT2	-1.61E-03	1.51E-04

Tableau 4-5: Coefficients et P-value des paramètres sur le FF. Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

Une fois de plus, une réduction du paramètre ED améliore la réponse et cet effet est ici très peu influencé par les interactions secondaires avec les autres paramètres en raison d'un coefficient très élevé. L'effet du paramètre Na est très dépendant des interactions secondaires et a globalement un impact négatif sur la réponse lorsque sa valeur augmente. Le paramètre de recuit TT2 influence le procédé que par ses interactions avec les paramètres Se et ED : une augmentation de ce paramètre et du paramètre ED sera bénéfique contrairement à son interaction avec le paramètre Se qui diminue la réponse. Le paramètre TT1 a un effet ambigu car il est très dépendant de ses interactions secondaires et donc des valeurs des autres paramètres mais son augmentation a globalement un effet positif sur le FF.

2.3.4. Résistance série « R_s »

Les interactions Na*TT2 et TT1*TT2 se sont avérées avoir des effets négligeables sur la résistance série et n'ont donc pas été pris en compte lors de l'étude de cette réponse. La régression finale obtenue a eu un coefficient de détermination R^2 de 99%. Le Pareto équivalent est présenté sur la Figure 4-8.

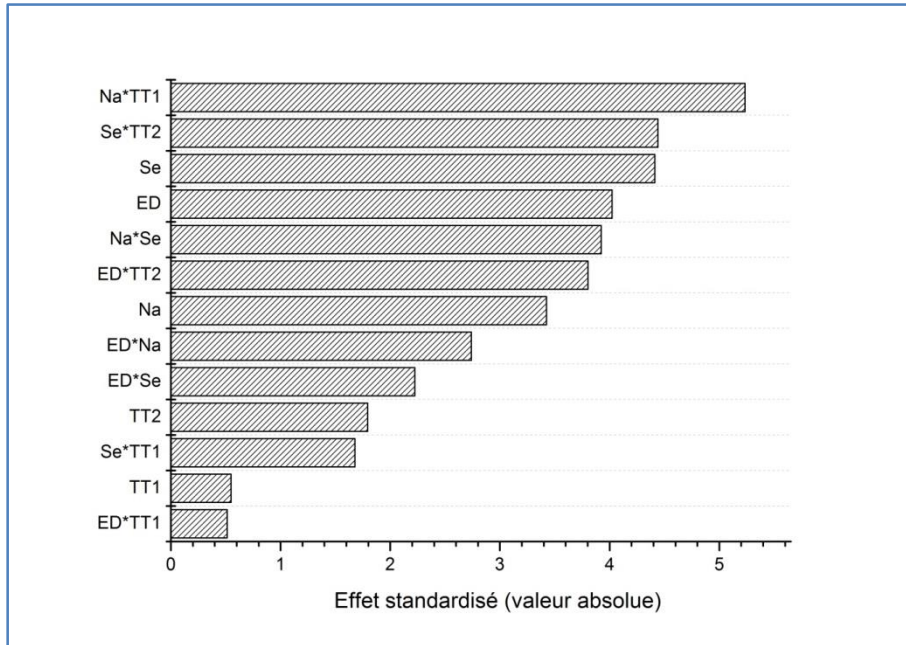


Figure 4-8: Pareto montrant l'impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur la résistance série.

Contrairement aux autres réponses étudiées précédemment, la résistance série doit être non pas maximisée mais minimisée. C'est un paramètre électrique qui premièrement correspond à la difficulté qu'ont les porteurs de charge à se mouvoir dans les semiconducteurs constituant la jonction, et deuxièmement qui reflète aussi les résistances de contact entre cette jonction et les matériaux métalliques qui l'encadrent. Ainsi si cette résistance est trop élevée, une réduction du courant de court-circuit peut avoir lieu.

Le facteur de forme FF est très dépendant de la résistance série R_s et de la résistance de court-circuit R_{shunt} . On retrouve alors les mêmes effets des paramètres sur cette réponse que pour le FF comme on peut l'observer sur le Tableau 4-6. Une diminution de l'épaisseur de précurseur et de la température de recuit améliore la R_s tandis qu'une augmentation des paramètres Na, Se et TT1 a tendance à améliorer cette réponse.

L'effet qui a le plus d'impact est l'interaction entre le paramètre Na et le paramètre TT1 confirmant un lien très important entre ces deux paramètres.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	-2.26E-01	5.05E-03
Na	4.03E+01	1.11E-02
Se	1.15E-01	3.11E-03
TT1	6.58E-03	6.01E-01
TT2	-1.00E-01	1.16E-01
ED*Na	1.70E-02	2.90E-02
ED*Se	6.31E-06	6.16E-02
ED*TT1	-1.06E-05	6.23E-01
ED*TT2	3.79E-04	6.70E-03
Na*Se	-1.17E-02	5.72E-03
Na*TT1	-1.13E-01	1.21E-03
Na*TT2	0.00E+00	-
Se*TT1	1.67E-05	1.37E-01
Se*TT2	-2.12E-04	3.01E-03
TT1*TT2	0.00E+00	-

Tableau 4-6: Coefficients et P-value des paramètres sur le R_s . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

2.3.5. Résistance de court-circuit « R_{sh} »

Les interactions ED*Na, Se*TT1, Na*TT2 et TT1*TT2 se sont avérées avoir des effets négligeables sur la résistance de court-circuit R_{shunt} et n'ont donc pas été pris en compte lors de l'étude de cette réponse. La régression finale obtenue a eu un coefficient de détermination R^2 de 99%. Le Pareto équivalent est présenté sur la Figure 4-9.

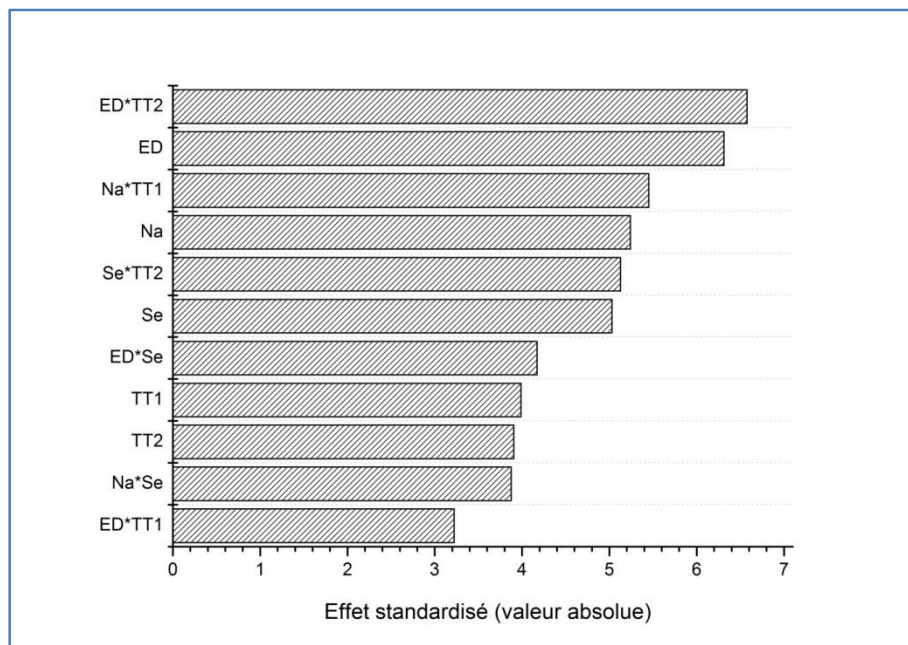


Figure 4-9: Pareto montrant l'impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur la résistance shunt.

De la même manière que pour l'étude du FF, les paramètres et interactions retenus ont des impacts importants sur la réponse comme le justifie les « p-value » présentées sur le Tableau 4-7. Les trois paramètres ayant le plus d'effet sur la R_{shunt} sont les interactions ED*TT2 et Na*TT1 ainsi que le paramètre ED.

La résistance de court-circuit est un paramètre qui doit être maximisé car il permet de réduire les risques de fuite du courant photogénéré : c'est donc un indicateur indirect de la qualité de la couche d'absorbeur synthétisée. Tout comme la R_s , elle a un impact direct sur le facteur de forme FF. C'est notamment visible dans cette étude lorsque l'on s'intéresse aux effets des paramètres de procédé et que l'on remarque qu'ils sont semblables à ceux observés pour le FF : l'augmentation du paramètre ED et TT2 ont un effet négatif sur cette réponse alors qu'un accroissement des paramètres Na, Se et TT1 permet d'améliorer cette résistance.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	-1.26E+02	1.39E-04
Na	1.91E+04	5.34E-04
Se	5.44E+01	7.08E-04
TT1	2.03E+01	3.16E-03
TT2	-8.15E+01	3.60E-03
ED*Se	4.70E-03	2.40E-03
ED*TT1	-2.56E-02	1.05E-02
ED*TT2	2.26E-01	1.02E-04
Na*Se	-4.46E+00	3.76E-03
Na*TT1	-4.43E+01	4.04E-04
Se*TT2	-9.48E-02	6.21E-04

Tableau 4-7: Coefficients et P-value des paramètres sur le R_{shunt} . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

2.3.6. Rendement de conversion

On l'a vu au *Chap1.2.4.1.*, le rendement de conversion d'une cellule solaire η se calcule à partir des paramètres V_{co} , J_{cc} et FF. Les modèles proposés pour le V_{co} , J_{cc} et FF ne prennent pas tous en compte les mêmes effets. Certains paramètres ou interactions n'ont aucune influence sur certaine réponse alors qu'ils ont un impact énorme pour d'autres. Ainsi le rendement calculé à partir de ces modèles est faussé.

C'est pourquoi nous avons considéré la réponse η comme un paramètre électrique à part entière. Nous l'avons traité de la même manière que les autres en lui appliquant des régressions linéaires successives tout en éliminant les paramètres négligeables. Les paramètres TT1, ED*Na, ED*TT1, Na*Se, Na*TT2, Se*TT1 et TT1*TT2 ont ainsi été écartés de l'analyse.

La Figure 4-10 présente le Pareto de cette réponse. Tous les paramètres présents ont tous un impact important sur la réponse comme on peut le voir avec le Tableau 4-8 qui résume les p-value de ces paramètres et de leur interaction.

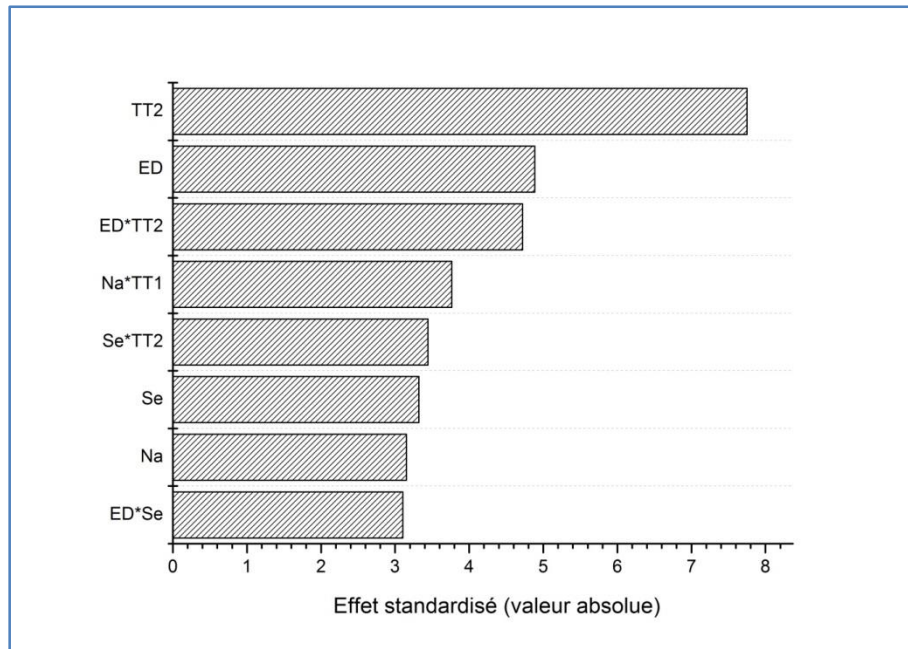


Figure 4-10: Pareto montrant l'impact des paramètres étudiés et de leurs interactions sur le rendement de conversion.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	-3.02E-01	2.99E-04
Na	6.63E+01	7.62E-03
Se	2.21E-01	5.54E-03
TT2	3.31E-02	3.16E-06
ED*Se	2.25E-05	8.37E-03
ED*TT2	4.81E-04	3.99E-04
Na*TT1	-1.67E-01	2.36E-03
Se*TT2	-3.90E-04	4.35E-03

Tableau 4-8: Coefficients et P-value des paramètres sur η . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

Les effets les plus importants sur la réponse sont celui du paramètre de recuit TT2, du paramètre ED et de leur interaction. La maximisation du rendement passe donc par une réduction des épaisseurs de précurseur utilisé et une augmentation des températures de recuit. Quant aux autres paramètres, l'ajout de sodium favorise l'augmentation des rendements, ainsi que l'utilisation de couches de sélénium plus épaisse. L'impact du paramètre TT1 est très négligeable et seulement notable lors de son interaction avec l'ajout de sodium. Dans ce cas, un flux plus faible en sélénium, permet d'obtenir de meilleurs rendements.

2.4. Modélisation empirique du procédé de sélénisation

Un des objectifs de ce plan d'expérience a été la mise en place d'un modèle empirique du procédé de recuit. Pour ce faire nous avons utilisé les coefficients de chaque paramètre et des interactions pour

écrire des équations de prédictions pour chaque réponse étudiée. Par exemple pour la réponse correspondant à l'efficacité calculée précédemment, l'équation de prédiction est la suivante :

$$\eta_{prédit} = \chi_0 + \chi_{ED} \cdot [ED] + \chi_{Na} \cdot [Na] + \chi_{Se} \cdot [Se] + \chi_{TT2} \cdot [TT2] + \chi_{ED*Se} \cdot [ED * Se] + \chi_{ED*TT2} \cdot [ED * TT2] + \chi_{Na*TT1} \cdot [Na * TT1] + \chi_{Se*TT2} \cdot [Se * TT2]$$

avec χ_0 coefficient correctif, χ_x coefficient du paramètre ou de l'interaction x et $[y]$ valeur du paramètre ou de l'interaction y . Les prédictions des autres réponses se construisent sur le même principe en prenant en compte tous les effets principaux et interactions listés dans les tableaux précédents.

Les réponses expérimentales et prévisionnelles ont été calculées pour diverses valeurs de paramètres et des comparaisons ont été faites afin de valider le modèle. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-11.

Il ne fait aucun doute que les modèles empiriques mis en place permettent de bonnes prédictions avec peu d'erreurs. Les réponses concernant les résistances série et de court-circuit n'ont pas été tracées car elles ont des comportements similaires à celui du facteur de forme. Ces modèles ont permis d'optimiser le procédé de recuit en choisissant des p-value plus appropriées pour les paramètres étudiés comme nous allons nous efforcer de le détailler dans la partie suivante.

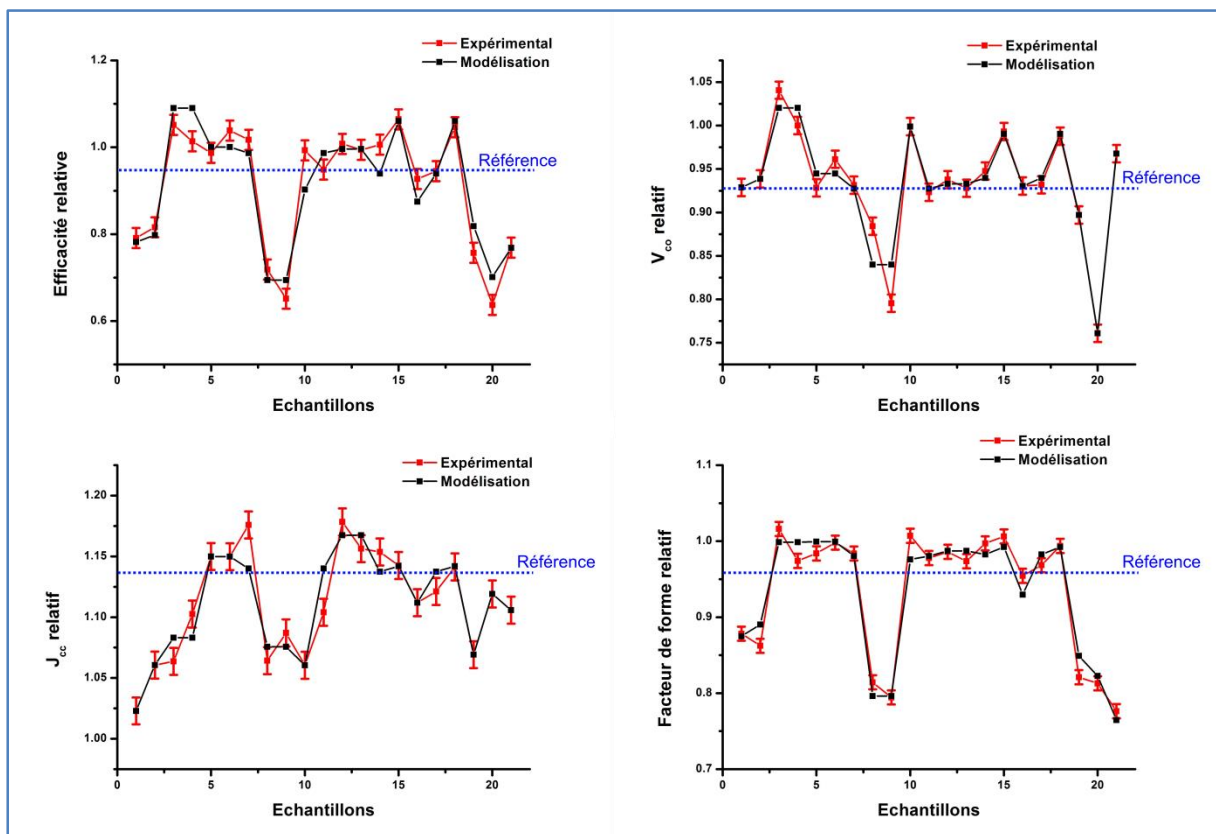


Figure 4-11: Comparaisons des résultats expérimentaux et prédits des différentes réponses du DOE. Les résultats optoélectroniques du procédé avant optimisation sont représentés en tant que référence en bleu.

2.5. Discussion et optimisation du procédé de sélénisation

Les effets globaux des paramètres étudiés ont été calculés comme décrit dans la partie 2.3.1. La détermination de ces coefficients s'est faite en prenant le procédé standard comme référence. Ces effets

globaux qui considèrent l'impact direct et les interactions d'un paramètre avec les autres illustrent donc l'influence générale qu'aura la variation d'un paramètre sur la réponse étudiée. L'ensemble des effets des paramètres sur les différentes réponses ont été rassemblés dans le Tableau 4-9 où les symboles « ↓↑ » représentent une diminution ou une augmentation respectivement du paramètre. Les signes « +/- » signifient alors un effet positif ou négatif sur les réponses analysées.

Paramètre	Réponses étudiées					
	$V_{co} \uparrow$	$J_{cc} \uparrow$	FF \uparrow	R_s	$R_{shunt} \uparrow$	$\eta \uparrow$
ED \downarrow	+	-	+	+	+	+
Na \uparrow	-	-	-	-	-	-
Se \uparrow	+	+	+	+	+	+
TT1 \downarrow	+	-	+	-	+	+
TT2 \uparrow	+	+	+	-	+	+

Tableau 4-9: Résumé des effets des paramètres et de leurs interactions sur les réponses étudiées lors de l'étape de sélénisation

2.5.1. Diminution de l'épaisseur de précurseur

Globalement, la réduction de l'épaisseur du précurseur améliore les performances optoélectroniques du dispositif à travers un V_{co} et un FF plus élevés. L'amélioration du FF se fait au travers de meilleures résistances série et de court-circuit. Dans le cas d'absorbateurs préparés à partir de précurseurs plus fins, une couche de $MoSe_2$ plus épaisse de 100 nm est détectée lors de l'analyse des photographies en coupe des couches par MEB. Ceci traduit une sélénisation facilitée de la couche de Mo lors du recuit et la création d'un meilleur contact ohmique entre la couche de CIGS et la couche de Mo, qui entraîne une R_s améliorée. Il a aussi été démontré [168] que cette couche de $MoSe_2$ réduit les recombinaisons des paires photogénérées vers le contact arrière en créant un champ répulsif appelé BSF pour « Back Surface Field ». Une épaisseur plus importante de $MoSe_2$ pourrait donc améliorer la collecte des porteurs de charge au sein du dispositif et avoir par la même occasion un impact positif sur le V_{co} . L'amélioration de la résistance de court-circuit R_{shunt} , quant à elle, est certainement due à une meilleure cristallisation de la couche de CIGS. En effet pour des conditions expérimentales semblables, les échantillons préparés à partir d'épaisseur de précurseur réduite présentent une meilleure cristallisation avec des largeurs de pics à mi-hauteur des pics de DRX plus faibles. D'autre part, des mesures de rugosité des échantillons ont été effectuées via la technique d'interférométrie. En moyenne, les échantillons préparés à partir d'une épaisseur ED réduite présentent des coefficients de rugosité R_a deux fois moins importants que pour des épaisseurs classiques démontrant une meilleure morphologie de la couche.

2.5.2. Ajout de sodium

De par ses fortes interactions avec les autres paramètres, l'ajout de sodium s'est avéré globalement avoir un effet négatif sur les performances de la couche synthétisée en diminuant le V_{co} et le J_{cc} mais aussi en dégradant les résistances de l'empilement. Les diffractogrammes DRX des échantillons avec ou sans ajout de sodium n'apportant pas d'explications satisfaisantes sur ces pertes, nous nous sommes intéressés à la surface des couches pour vérifier si le dépôt d'une couche de sodium par spray n'engendrait pas de défauts surfaciques. La Figure 4-12 présente une comparaison entre la surface d'un échantillon ayant reçu un dépôt de sodium et celle d'un échantillon standard et le Tableau 4-10 les mesures EDX (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) correspondantes.

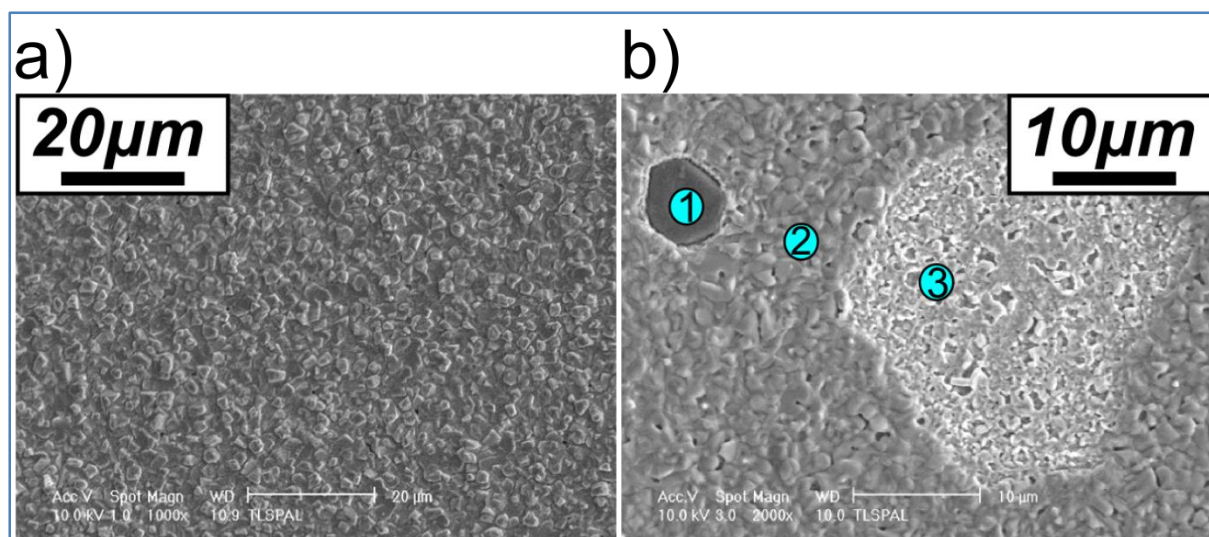


Figure 4-12: Photographies MEB de la surface d'un échantillon synthétisé sans ajout de sodium (a) et avec ajout de sodium (b). Les ronds bleus signalent la zone analysée par EDX.

Mesure 1		Mesure 2		Mesure 3	
Elément	At%	Elément	At%	Elément	At%
C	2.38	Cu	30.68	Cu	12.23
O	1.41	Ga	0.70	Ga	23.94
F	59.65	Se	46.77	Se	40.41
Na	36.03	In	21.85	Mo	16.72
Se	0.13			In	6.69
Mo	0.39				

Tableau 4-10: Mesures EDX effectuées sur l'échantillon CIGS ayant reçu un dépôt de NaF.

Il est évident que le dépôt de Na induit des défauts surfaciques après recuit : des cristaux sont identifiés par analyse EDX comme étant des résidus de cristaux de NaF (mesure 1 Figure 4-12 b)) et des trous ou décollements qui exposent l'arrière de la couche de CIGS (mesure 3 Figure 4-12 b)). Nous supposons que ces « trous » sont dus à un décollement des résidus de NaF après recuit soit par décapage chimique soit tout simplement lors de la manipulation des échantillons. La présence de ces défauts expliquerait donc les chutes des performances optoélectroniques en contrebalançant les effets positifs de l'ajout de sodium dans le procédé.

D'autre part, l'effet du sodium est lui aussi observable sur la Figure 4-13 du paragraphe suivant avec une interdiffusion plus avancée lorsque le précurseur est en présence de sodium. Ce phénomène étrange est difficile à expliquer. Une hypothèse que nous avons proposée consiste à considérer les défauts surfaciques engendrés par le dépôt de sodium comme un moyen pour les vapeurs de sélénium d'atteindre plus rapidement l'arrière de la couche de précurseur et de former plus rapidement le ternaire riche en gallium.

2.5.3. Variation de l'épaisseur de la couche de sélénium»

L'augmentation du paramètre Se permet d'améliorer les performances optoélectroniques des absorbeurs synthétisés. Son impact est rarement direct mais plutôt lié à ses interactions avec les autres paramètres

et notamment le paramètre ED. L'interaction ED*Se revient souvent lors de l'analyse des diverses réponses et nous nous sommes naturellement appliqués à étudier ce phénomène. Nous avons donc analysé les diffractogrammes DRX d'échantillons avec des valeurs de paramètres ED et Se variés. Nous avons remarqué que le rapport de la quantité de sélénium déposé sur la quantité de précurseur électrodéposé (rapport Se/ED) a une importance primordiale sur la composition de nos couches synthétisées comme on peut l'observer sur les diffractogrammes de la Figure 4-13. Chaque courbe de couleur représente un échantillon différent.

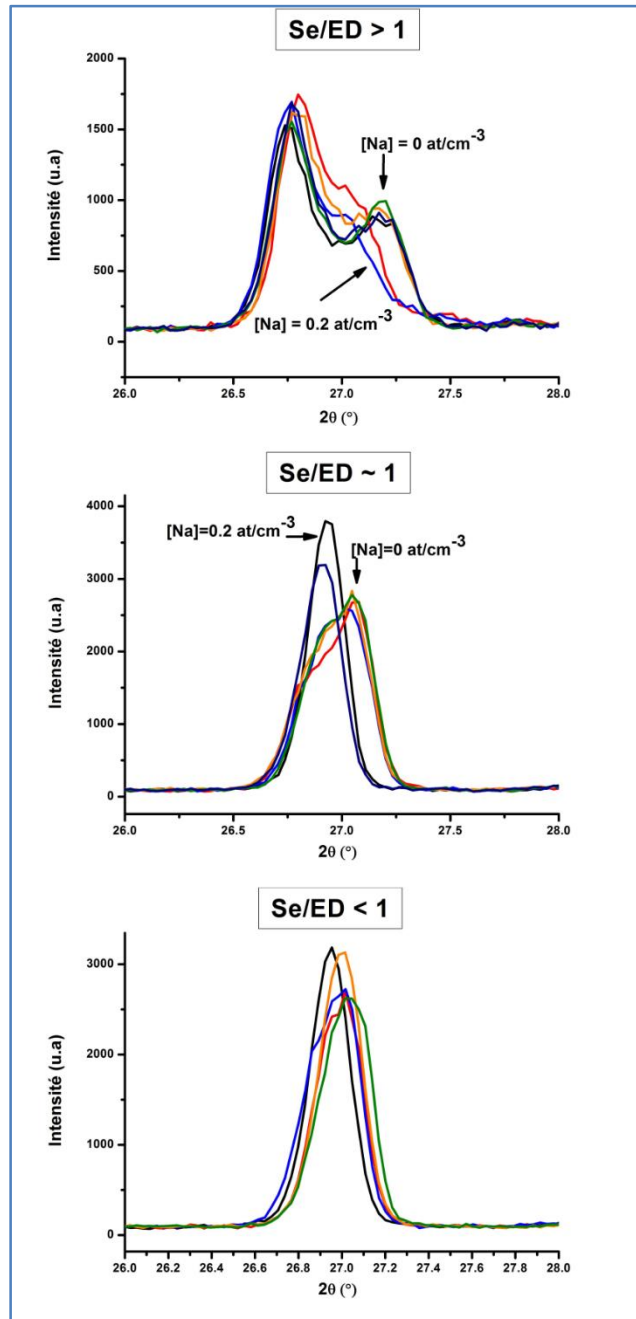


Figure 4-13: Diffractogrammes DRX centrés sur le pic du plan (112) du CIGS. Evolution de la composition de la couche en fonction du rapport Se/ED.

Plus ce rapport diminue, plus l'homogénéisation de la couche est améliorée avec une meilleure interdiffusion entre les deux ternaires pour la formation d'une phase quaternaire unique. La formation d'une couche de CIGS homogène impliquerait donc une quantité de sélénium spécifique au début du

procédé. Si un excès est présent, les mêmes mécanismes de réactions que pour le recuit de type 2 ont lieu. En revanche si cette quantité est telle que le rapport Se/ED est inférieur à 1, un nouveau mécanisme réactionnel est mis en jeu et conduit à la formation d'une couche homogène. On peut imaginer qu'en raison du déficit en sélénium la formation de binaires pauvres en sélénium favorise le transport d'atomes de gallium au sein du mélange. Des phases telles que Cu_{2-x}Se ou In_4Se_3 pourraient alors remplir le rôle de véritable catalyseur de cette diffusion comme on l'a déjà évoqué au *Chap3.3*.

Par la suite, l'interdiffusion entre les deux ternaires s'effectue plus tôt et résulte en une phase CIGS plus riche en gallium qu'en l'absence de sodium. Cependant, cette diffusion du gallium engendre de nombreux défauts morphologiques visibles sur les photographies MEB en coupe des absorbeurs de la Figure 4-14.

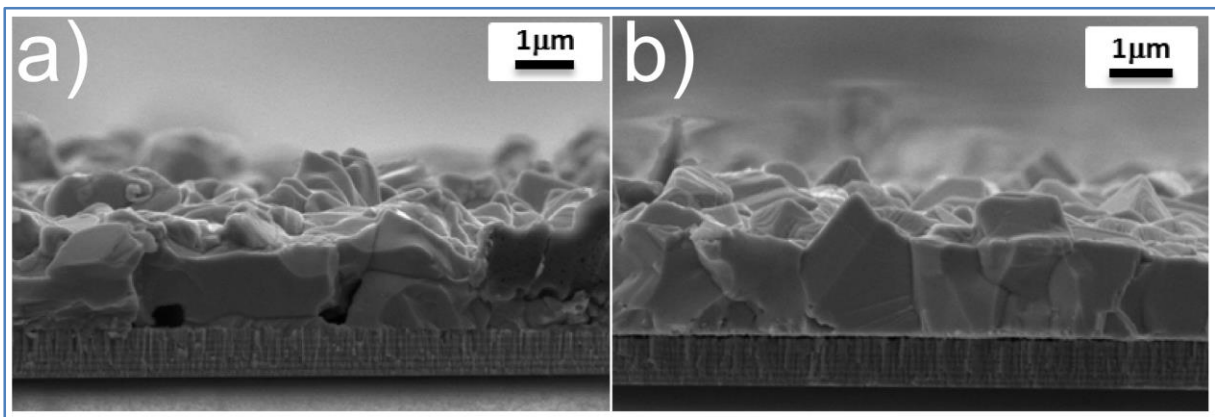


Figure 4-14: Photographie MEB d'un absorbeur présentant une diffusion de gallium effective (a) et d'un absorbeur avec une diffusion gallium moindre (b).

Ces défauts provoquent des problèmes de transport de charges et de recombinaisons. Ainsi bien que le gap optique de l'absorbeur soit amélioré, les valeurs expérimentales de V_{co} visibles sur la Figure 4-15 restent inférieures à celles attendues, empêchant l'obtention de rendements plus élevés.

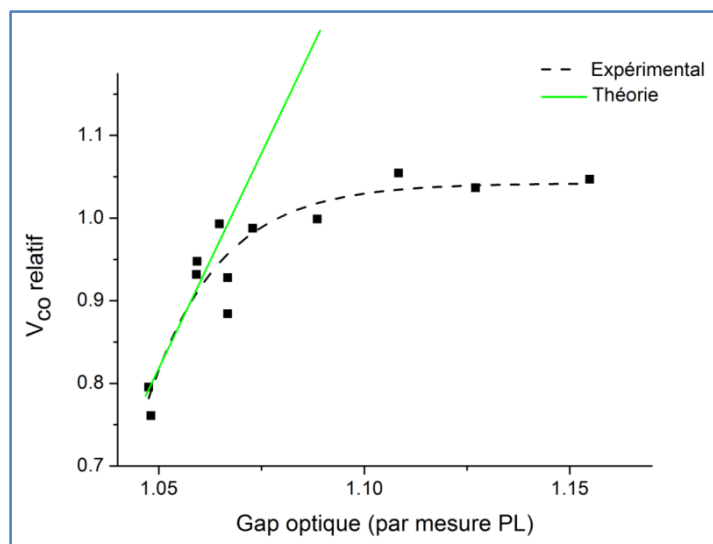


Figure 4-15: Comparaison entre résultats théoriques et les résultats du DOE concernant l'évolution du V_{co} en fonction du gap optique des absorbeurs synthétisés mesuré par la technique de photoluminescence (PL).

2.5.4. Diminution du flux de sélénium

L'effet du paramètre TT1 est indiscutable : la diminution du flux de sélénium permet d'améliorer les performances optoélectroniques des absorbeurs formés. Il est cependant difficile d'établir un lien direct entre ce paramètre et les propriétés des couches ainsi synthétisées mais une forte synergie apparaît avec la quantité de sodium utilisée. On l'a déjà évoqué, la présence de sodium modifie les mécanismes réactionnels lors du recuit mais il permet surtout un approvisionnement constant en sélénium en créant des chaînes polymériques de type $\text{Na}_2(\text{Se})_n$ [163] en surface de la couche. Une régulation naturelle de la quantité de sélénium disponible pour la sélénisation du précurseur est réalisée en évitant tout excès de sélénium lors des mécanismes réactionnels. En l'absence de sodium, cette régulation se fait artificiellement en contrôlant le flux de sélénium utilisé. Dans notre étude on retrouve ce phénomène à travers l'interaction $\text{Na}^*\text{TT1}$ qui a souvent un effet négatif sur les réponses traduisant le fait qu'un flux trop important de sélénium catalysé par la présence de sodium conduit à la sélénisation excessive de l'échantillon. Celle-ci est observable par la quantité de composé MoSe_2 créée qui augmente avec l'utilisation d'un flux de sélénium important. D'ailleurs la diminution du paramètre TT1 a un effet négatif sur la résistance série indiquant sûrement l'absence de couche intermédiaire MoSe_2 et donc un contact avec la couche métallique de moins bonne qualité.

2.5.5. Augmentation de la température de sélénisation

Finalement le dernier paramètre TT2, qui concerne la température de recuit, permet d'améliorer les performances optoélectroniques comme attendu. Les propriétés de la couche sont plus ou moins les mêmes avec cependant une légère amélioration de la cristallinité de la couche. La principale différence réside dans une meilleure homogénéité des échantillons avec des écarts de composition chimiques moindres par rapport à ceux obtenus pour des températures de recuit plus faibles. Il y a cependant un effet négatif sur la résistance série qui est dû à une courbure du substrat. En effet, les échantillons réalisés à cette température plus élevée ont présenté des courbures plus importantes que les autres engendrant des décollements entre la couche de molybdène et la couche d'absorbeur.

2.6. Bilan de l'optimisation du procédé de sélénisation

Une diffusion effective du gallium vers l'avant de la couche a permis d'améliorer le V_{co} de notre procédé mais il a été difficile de s'affranchir d'une diminution du J_{cc} . Comme on peut l'observer sur la Figure 4-16 dès qu'une homogénéisation du gallium s'effectue, ces deux paramètres sont impactés et suivent des comportements inversés. Le taux de gallium représenté correspond à la quantité de gallium détectée par analyse GDOES sur l'extrême surface de la couche.

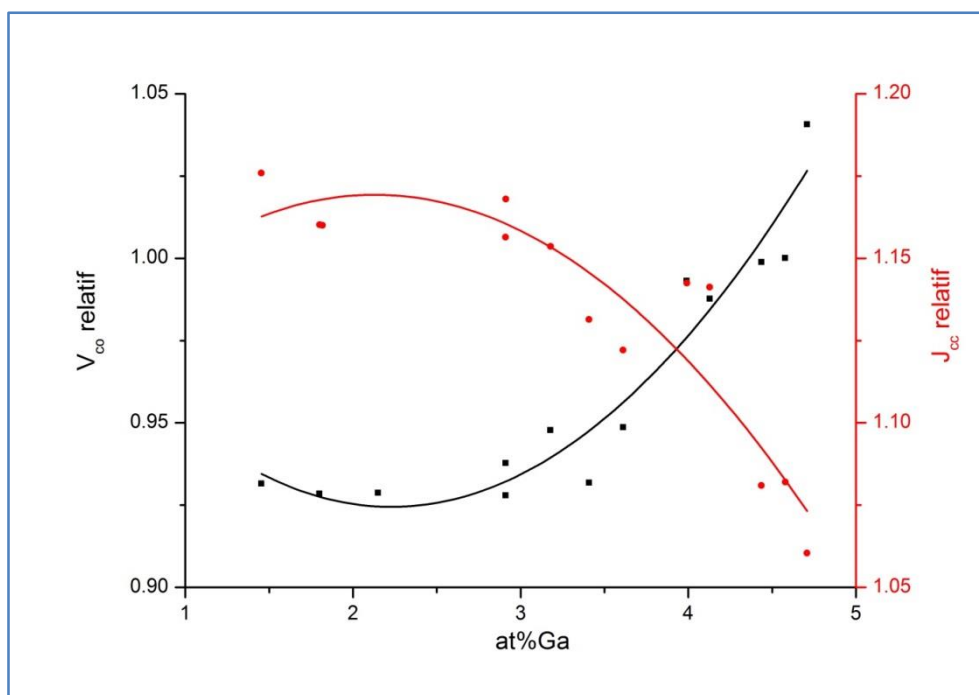


Figure 4-16: Evolution du V_{co} et J_{cc} en fonction du taux de gallium détecté par GDOES en surface de la couche CIGS.

Finaleme nt une optimisation du procédé a pu être faite en faisant des compromis parmi tous ces résultats. Des épaisseurs réduites de précurseur ont été utilisées ainsi que des épaisseurs de couche de sélénium telles que le rapport Se/ED soit inférieur à 1. Aucun ajout de sodium n'a été effectué pour éviter toute présence de défauts surfaciques et des flux de sélénium plus faibles ainsi que des températures de recuit plus élevées ont permis d'améliorer les performances optoélectroniques des absorbeurs synthétisés résumées sur le Tableau 4-11.

Recuit	η (%)	V_{co} (V)	J_{cc} (mA)	FF (%)
Type 3 avant optimisation	11.14	0.56	31.47	63.16
Type 3 après optimisation	12.73	0.58	30.71	70.55
Type 2	12.57	0.54	35.46	66.91

Tableau 4-11: Résumé des performances optoélectroniques du procédé de sélénisation avant et après optimisation.

Après optimisation, un recuit de type 3 permet de synthétiser des absorbeurs avec des performances optoélectroniques de même niveau que ceux obtenus avec un recuit de type 2. Ce procédé a cependant l'avantage de permettre de contrôler le profil du gap optique de l'absorbeur.

3. Optimisation du procédé de sulfuration

Malgré toutes les améliorations effectuées sur l'étape de sélénisation, les couches synthétisées n'ont pas permis la conception de dispositifs photovoltaïques avec des rendements comparables aux meilleurs produits actuellement sur le marché. Notamment le gap optique de l'absorbeur bien qu'ayant été amélioré par une meilleure diffusion du gallium ne présentait pas de profil en « v » qui a l'avantage de

diminuer entre autres les risques de recombinaisons au niveau de la jonction *pn* (voir partie *Chap2.2.3.5.*). En conséquence les dispositifs que nous avons obtenus présentaient des tensions en circuit-ouvert toujours inférieures à 600 mV. Pour pallier ce problème, une étape de sulfuration a été introduite après la sélénisation du précurseur. Elle consiste en une injection de vapeurs de soufre pour substituer une partie des atomes de sélénium en surface de la couche et ainsi former une phase pentanaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$. Ainsi le profil du gap optique est modifié avec un gap élevé à l'arrière de la couche dû à l'accumulation du gallium (gap $\text{CuGaSe}_2 \sim 1,7 \text{ eV}$), un gap faible dans l'épaisseur de la couche (gap $\text{CuInSe}_2 \sim 1 \text{ eV}$) et un gap élevé à la surface grâce à la formation de phase CuInS_2 (gap $\sim 1,5 \text{ eV}$).

Nous avons donc continué l'optimisation de notre procédé par l'étude de l'incorporation du soufre dans nos couches à travers de nouveaux plans d'expérience. Ils ont aussi été l'occasion de vérifier et de confirmer les conclusions émises lors de l'étude de l'étape de sélénisation. Les premiers tests effectués sur ce procédé ont donné des résultats intéressants. Plus l'étape de sulfuration est importante plus l'incorporation de soufre dans l'absorbeur a été facilitée. Cependant bien que la valeur du V_{co} ait été améliorée, une dégradation des autres paramètres optoélectroniques n'a pas permis d'amélioration importante du rendement de conversion comme on peut le constater sur le Tableau 4-12.

Etape de sélénisation	Etape de sulfuration	η (%)	V_{co}	J_{cc}	FF	R_s	R_{sh}
Std	Non	12.67	0.58	31.74	67.77	5.21	1255.30
Std	Oui (faible)	10.24	0.64	28.75	56.28	9.60	660.85
Std	Oui (forte)	8.15	0.67	24.24	49.04	11.55	473.38

Tableau 4-12: Résultats optoélectroniques des premiers essais de sulfuration.

Ces essais démontrent l'énorme potentiel de ce type de procédé mais aussi tout le travail d'optimisation qui est nécessaire pour aboutir à de meilleures performances. C'est pourquoi une étude approfondie du procédé a été menée afin de bénéficier de l'incorporation de soufre dans l'absorbeur tout en minimisant la dégradation des autres paramètres électriques.

3.1.Choix des paramètres

3.1.1. Epaisseur de précurseur « ED »

Les résultats du plan d'expérience précédent prouvent que l'optimisation de l'épaisseur de précurseur utilisée est primordiale. La diminution de la valeur de ce paramètre permet une modification de la couche de CIGS formée avec une homogénéisation de la répartition du gallium, une meilleure morphologie et une rugosité moindre. En conséquence une amélioration des performances optoélectroniques des dispositifs créés est possible.

Dans cette nouvelle étude, nous tenterons de confirmer les observations faites en étudiant en plus de l'épaisseur habituellement utilisée, une épaisseur plus fine dont la valeur a été décidée à partir des résultats du DOE précédent. Pour la suite, nous nous référerons à ce paramètre comme étant le paramètre ED.

3.1.2. Epaisseur de couche de sélénium « Se »

De même que pour le paramètre ED, l'épaisseur de la couche de sélénium utilisée est importante. Sa forte interaction avec le paramètre ED en fait un des moyens les plus simples pour contrôler la diffusion ou non du gallium dans les couches d'absorbeurs formées.

D'autre part, le procédé étudié est composé de la succession de deux étapes : une sélénisation puis une sulfuration. Or comme on l'a déjà évoqué au **Chap2.1.2.**, l'avancement de l'étape de sélénisation a aussi un impact sur le profil élémentaire des espèces constituant la couche et notamment le profil de gallium. Dans un composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ les atomes de soufre et de sélénium occupent les mêmes sites cristallographiques, il est donc évident que la quantité de sélénium qui a déjà réagi a un impact direct sur la quantité de soufre pouvant être incorporée dans un deuxième temps. Il est alors intéressant de déterminer le taux de sélénium à incorporer pour optimiser l'étape de sulfuration. Lors de ce plan d'expérience, l'étape de sélénisation ne sera pas modifiée et ses paramètres seront basés sur les résultats optimisés obtenus à partir du DOE précédent. Ainsi la modification de l'épaisseur de la couche de sélénium employée sera le seul moyen d'influencer l'étape de sélénisation.

C'est pourquoi trois épaisseurs différentes vont être étudiées, et vont permettre à la fois de confirmer les résultats observés sur le DOE précédent et d'étudier l'impact d'une sélénisation complète sur le procédé de sulfuration. Dans la suite de l'étude ce paramètre sera nommé paramètre « Se ».

3.1.3. Durée de l'étape de sulfuration « Temps »

Trois paramètres concernant l'étape de sulfuration vont être étudiés lors de ce plan d'expérience. Le premier concerne la durée de cette étape. Il est évident que l'incorporation de soufre est d'autant plus importante que la durée du procédé est longue comme on a pu le vérifier expérimentalement lors de tests préliminaire. Les résultats de ces tests sont présentés sur la Figure 4-17 où le taux de soufre incorporé dans l'absorbeur est tracé en fonction du temps de sulfuration.

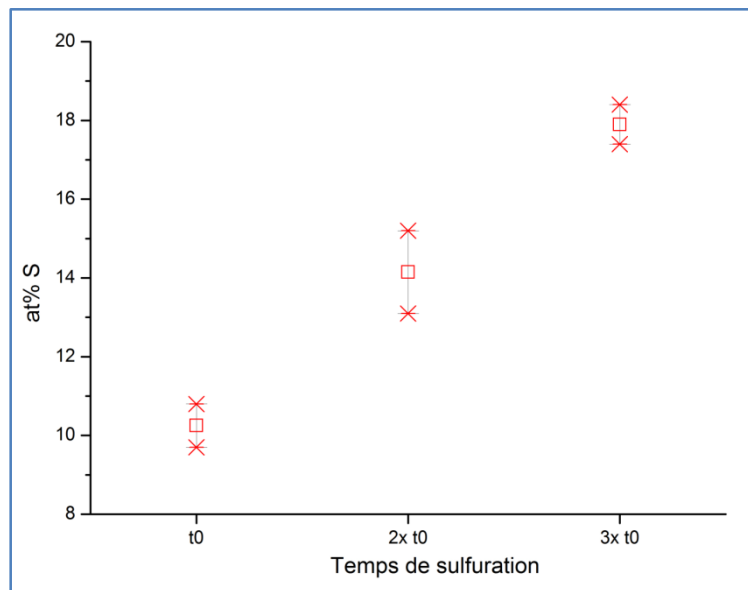


Figure 4-17: Influence de la durée de l'étape de sulfuration sur la quantité de soufre incorporée dans l'absorbeur.

Ainsi quelle que soit l'étape de sélénisation effectuée auparavant, l'incorporation de soufre peut être modifiée facilement en agissant directement sur les paramètres concernant l'étape de sulfuration. Il faut cependant que le procédé retenu soit industriellement compétitif et intéressant d'un point de vue économique car il est évident que des durées de sulfuration prolongées ne vont pas dans le sens d'une réduction des coûts de fabrication.

Outre l'aspect économique, une sulfuration trop importante, on l'a vu, peut avoir des effets indésirables sur les rendements de conversion et provoquer une consommation excessive de la couche de molybdène sous forme de $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$. Trois durées de sulfuration seront donc étudiées pour essayer de trouver un optimum d'incorporation. Ce paramètre sera nommé « Temps » par la suite.

3.1.4. Flux de soufre « F_{soufre} »

De la même manière qu'à l'étude de l'étape de sélénsation, le flux de soufre va aussi être modifié. Ce paramètre a un impact direct sur l'incorporation du soufre avec un taux incorporé plus élevé pour des flux plus importants.

La variation du flux de soufre va être aussi l'occasion de déterminer si sous un excès de soufre ou non, des mécanismes réactionnels spécifiques se mettent en place et si le phénomène d'incorporation se fait de manière plus homogène.

Nous désignerons ce deuxième paramètre de sulfuration par l'abréviation « F_{soufre} » dans la suite du manuscrit.

3.1.5. Etape de recuit intermédiaire « Eint »

Lors du procédé standard, après l'étape de sulfuration les échantillons sont directement transférés dans les chambres de refroidissement où ils sont progressivement ramenés à la température ambiante avant leur sortie du four. Le troisième et dernier paramètre de l'étape de sulfuration étudié va consister à mettre en place juste après celle-ci, une étape intermédiaire.

Nous effectuerons donc des essais avec et sans cette étape intermédiaire afin de mieux cerner son impact sur la qualité des couches formées et les rendements optoélectroniques qui en découlent. On désignera ce paramètre grâce à l'acronyme « Eint » pour Etape intermédiaire.

La Figure 4-18 résume l'ensemble des paramètres étudiés dans ce plan d'expérience et leur position dans le processus de production.

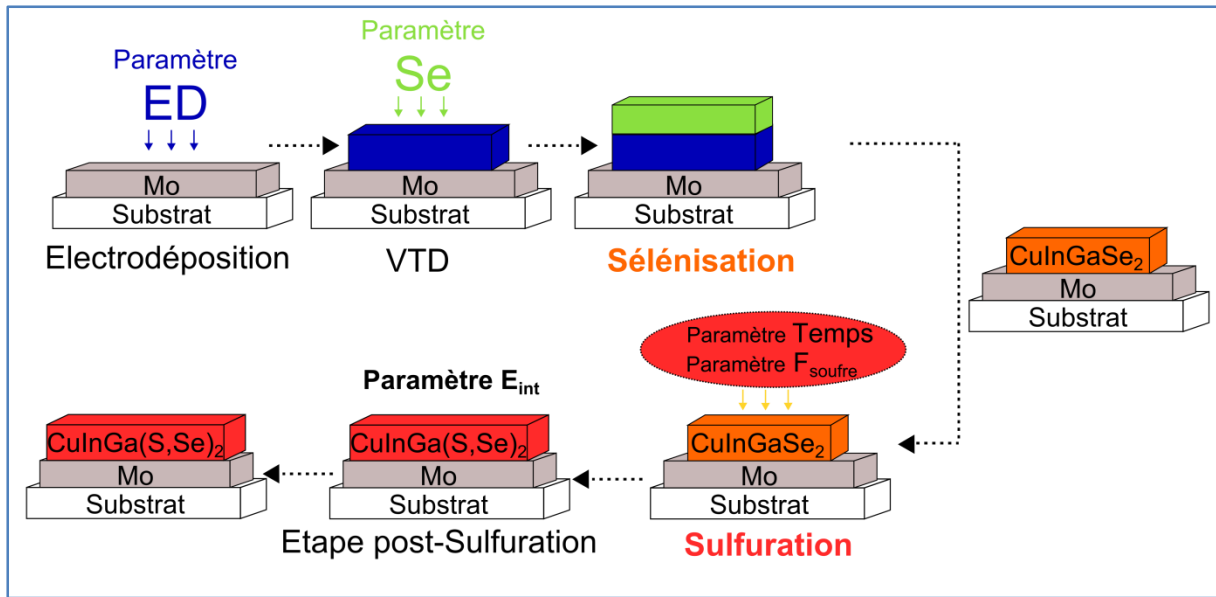


Figure 4-18: Résumé des paramètres étudiés lors de l'optimisation du procédé de sulfuration et leur emplacement dans le procédé de fabrication.

3.2.Déroutement du DOE

Les recuits étudiés dans ce DOE ont été réalisés sur le four 30x60. Les échantillons ont d'abord subi une étape de sélénisation dont les paramètres ont été déterminés par le précédent DOE notamment au niveau des flux en sélénium qui ont été réduits. La température de sélénisation n'a pas été modifiée afin d'éviter les risques de déformation du substrat. Les températures des chambres de sélénisation et de sulfuration sont du même ordre de grandeur et comprises entre 400 et 600°C.

Les échantillons étudiés ont les mêmes compositions chimiques que pour la précédente étude à savoir une épaisseur de molybdène de l'ordre de 500-650 nm, une épaisseur de précurseur électrodéposé d'environ 650 nm en conditions standard avec des rapports CGI et GGI de l'ordre de 0.85-0.95 et 0.30-0.35 respectivement. Aucun ajout de sodium n'a été effectué afin d'éviter tout défaut surfacique.

Le Tableau 4-13 résume les différents paramètres étudiés ainsi que le domaine d'étude du plan d'expérience. Tout comme pour le plan d'expérience précédent, nous avons fait varier les valeurs des paramètres autour de leur point de fonctionnement standard (std).

Paramètre	Valeur 1	Valeur 2
ED	std -16%	std
Se	std -30%	std +30%
Temps	std - 2min	std +2min
F _{soufre}	std -50%	std
E _{int}	Avec	Sans

Tableau 4-13: Domaine d'étude du plan d'expérience concernant l'étape de sulfuration.

De la même manière que pour le plan d'expérience concernant la sélénisation, nous nous intéresserons aux impacts directs et aussi aux interactions des paramètres sur les réponses étudiées.

L'utilisation de l'option « plan d'expérience optimum » du logiciel JMP10 de SAS, nous a permis de construire un plan d'expérience sur-mesure en respectant les contraintes industrielles et temporelles que nous nous sommes fixées (nombre d'échantillons limité, réplica de certains échantillons...).

Le Tableau 4-14 présente le plan qui a finalement été sélectionné avec les différents essais répartis de façon aléatoire. Il est composé de 30 échantillons dont 9 répliqués et permet d'étudier les effets principaux et les interactions entre les 5 paramètres sélectionnés. Les dénominations « std », « 1 » et « 2 » correspondent respectivement à la valeur standard, la valeur 1 et la valeur 2 reportées dans le Tableau 4-13.

Echantillon	ED	Se	Eint	F_{soufre}	Temps
1	1	std	2	1	std
2	1	std	2	2	2
3	1	1	1	2	1
4	1	1	2	1	1
5	1	1	2	2	2
6	1	1	1	1	2
7	1	1	1	2	1
8	1	2	2	2	1
9	1	2	1	1	1
10	1	2	1	1	1
11	1	2	1	2	std
12	1	2	2	2	1
13	1	2	1	2	2
14	1	2	2	1	2
15	2	2	2	2	2
16	2	2	2	2	2
17	2	2	1	1	std
18	2	2	2	1	1
19	2	2	1	1	std
20	2	2	1	2	1
21	2	2	1	2	1
22	2	2	2	1	1
23	2	std	1	1	2
24	2	std	2	2	std
25	2	1	1	1	1
26	2	1	1	2	2
27	2	1	2	2	1
28	2	1	2	1	2
29	2	1	1	2	2
30	2	1	2	1	2

Tableau 4-14: Plan d'expérience généré par le logiciel "JMP10" pour l'optimisation du procédé de sulfuration.

Les réponses étudiées lors de ce plan d'expérience sont les mêmes que pour le précédent à savoir :

- les réponses optoélectroniques des dispositifs photovoltaïques fabriqués : le rendement de conversion η en %, la tension en circuit ouvert V_{co} (en V), le courant de court-circuit J_{cc} (en mA), le facteur de forme FF (en %), la résistance série R_s (ohms/cm²) et la résistance de court-circuit R_{shunt} (ohms/cm²),

- les propriétés du matériau synthétisé issues des résultats de caractérisation : composition chimique, profil élémentaire, morphologie.

3.3. Impact des paramètres du procédé sur les réponses étudiées

Une fois les résultats optoélectroniques expérimentaux obtenus, des régressions mathématiques ont été effectuées en utilisant diverses méthodes (« forward stepwise » ou « backward stepwise », « All effects ») pour faire corrélérer les paramètres d'entrée du DOE avec les réponses étudiées. Le plus souvent seuls les effets directs et les interactions du second ordre entre deux ou trois paramètres se sont révélés importants pour la modélisation du procédé. Tout comme pour le DOE précédent, les effets avec une p-value supérieure à 0.05 ont été considérés comme négligeables car indiscernables des erreurs expérimentales.

3.3.1. Tension en circuit ouvert « V_{co} »

Dans le cas de cette réponse, une régression factorielle complète a été réalisée en prenant en compte tous les effets. Les interactions d'ordre 3 ou supérieur se sont avérées négligeables et n'ont pas été retenues pour l'étude ainsi que l'interaction d'ordre 2 concernant les paramètres Temps et F_{soufre} (Temps*F_{soufre}). La régression obtenue présente un coefficient de détermination R² de 91,6%. Les résultats obtenus sont présentés à travers le Pareto de la Figure 4-19.

Sur le domaine d'étude, de nombreuses interactions ont un impact non négligeable sur la réponse : les paramètres ED, Se et F_{soufre}. Ensuite tous les paramètres ont un impact plus ou moins importants via des interactions entre eux. On remarque que de manière générale le temps de sulfuration et l'étape intermédiaire n'ont que très peu d'influence sur la réponse comme on peut le constater sur le Tableau 4-15 qui résume tous les effets et leur importance sur la modification de la réponse.

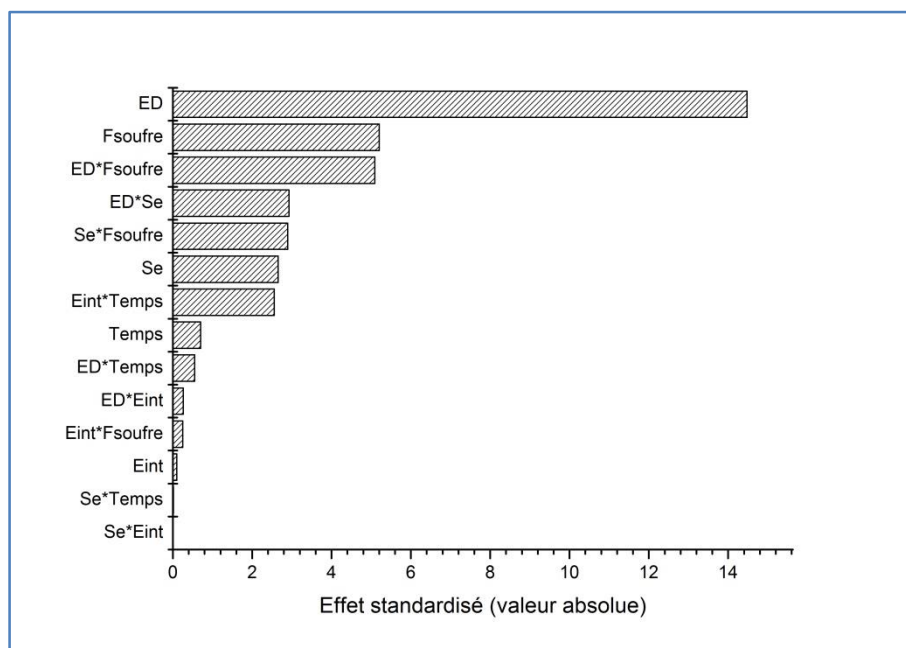


Figure 4-19: Pareto présentant l'impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur la tension en circuit ouvert.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	8.93E-04	6.82E-06
Se	-5.74E-04	3.78E-02
Eint	-7.31E-03	9.26E-01
Fsoufre	2.84E-01	2.01E-03
Temps	2.78E-02	5.11E-01
ED*Se	1.36E-06	2.64E-02
ED*Eint	-3.50E-05	8.01E-01
Se*Eint	1.08E-07	9.95E-01
ED*Fsoufre	-4.67E-04	2.24E-03
Se*Fsoufre	-4.37E-05	2.75E-02
Eint*Fsoufre	-1.27E-03	8.12E-01
ED*Temps	-3.66E-05	6.02E-01
Se*Temps	7.85E-08	9.92E-01
Eint*Temps	1.18E-02	4.30E-02

Tableau 4-15: Coefficients et P-value des paramètres sur le V_{co} . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

Contrairement à l'étude précédente, l'effet direct d'une augmentation de l'épaisseur de précurseur est positive mais les nombreuses interactions avec les autres paramètres rendent cette valeur très dépendante des paramètres de procédé choisis. Une sélénsation complète de la couche avec une épaisseur plus importante diminue la réponse tandis qu'une étape de sulfuration plus conséquente avec des flux de soufre plus élevés et des temps étendus permet d'obtenir des tensions en circuit-ouvert plus importantes. Bien qu'une durée de sulfuration étendue améliore la réponse, ce paramètre est négligeable dans ce modèle traduisant une sulfuration suffisante du précurseur en conditions standards et la formation d'une phase $CuInS_2$ en surface. L'étape intermédiaire quant à elle, a très peu d'impact sur le V_{co} .

3.3.2. Courant de court-circuit « J_{cc} »

La modélisation de la réponse J_{cc} s'est avérée difficile et il nous a fallu utiliser une régression factorielle complète couplée à une méthode pas à pas descendante pour obtenir un modèle avec un coefficient de détermination R^2 de 86,2%. La majorité des interactions d'ordre 2 ou supérieur ont été retirées par la méthode pas à pas inversée et seuls 4 effets présentés sur la Figure 4-20 se sont avérés non négligeables pour la modélisation.

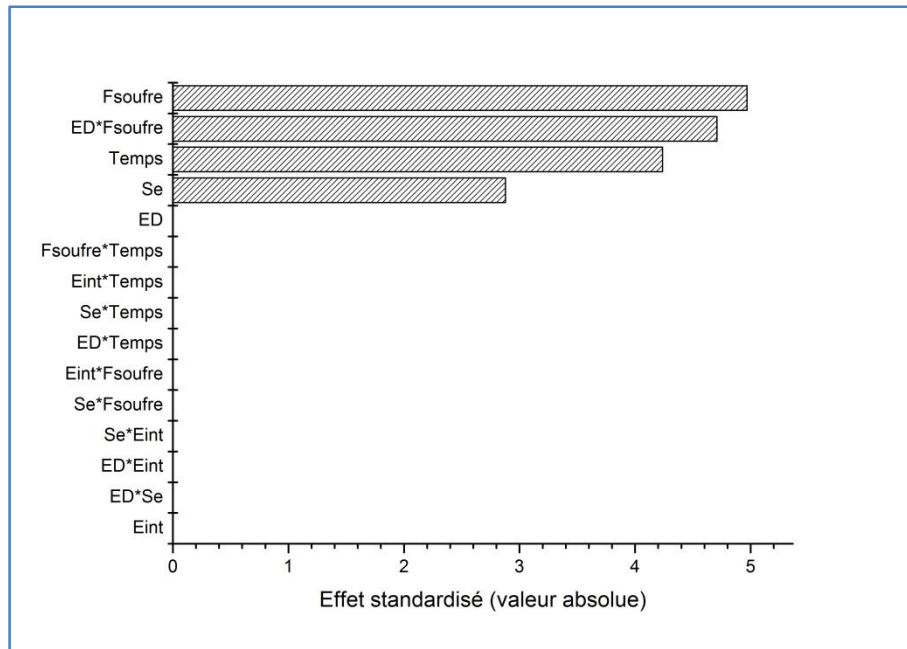


Figure 4-20: Pareto présentant l'impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur le courant de court circuit.

Le premier paramètre ayant un effet important sur le J_{cc} s'est avéré être le flux de soufre utilisé lors du procédé de sulfuration. Son effet direct mais aussi son interaction avec le paramètre ED en font le paramètre principal à contrôler pour améliorer cette réponse. La durée de la sulfuration a elle aussi un effet non négligeable tout comme la quantité de sélénium déposée avant le recuit.

Les coefficients de ces effets présentés sur le Tableau 4-16 illustrent un phénomène déjà observé lors de l'optimisation du procédé de sélénisation : une augmentation considérable du V_{co} s'accompagne d'une chute en J_{cc} . Ainsi les effets permettant d'améliorer la réponse V_{co} ont ici un effet inverse. Une sélénisation plus importante du précurseur via une couche de sélénium plus épaisse permet de ralentir l'incorporation du soufre et donc de conserver un J_{cc} élevé. De la même manière, alors qu'une sulfuration plus importante permet une amélioration du V_{co} via la formation de phase à plus grand gap optique, elle dégrade la réponse J_{cc} comme le prouvent les coefficients négatifs des effets directs des paramètres Fsoufre et Temps. L'interaction entre les paramètres ED et F_{soufre} possède un coefficient positif traduisant une amélioration de la réponse lorsqu'une épaisseur de précurseur plus importante est utilisée. Cet excès de quantité de matière permet de protéger le contact arrière d'une consommation du contact arrière par la formation de composés $Mo(S,Se)_2$.

Paramètre	Coefficient	P-value
Se	1.77E-03	1.15E-02
Fsoufre	-3.98E+00	1.69E-04
Temps	-5.94E-01	7.17E-04
ED*Fsoufre	6.29E-03	2.80E-04

Tableau 4-16: Coefficients et P-value des paramètres sur le J_{cc} . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

3.3.3. Facteur de forme « FF »

La modélisation de la réponse concernant le facteur de forme s'est faite à travers une régression factorielle complète en considérant tous les effets. Les interactions d'ordre 3 ou supérieur n'ont pas été retenues en raison de leurs effets négligeables sur cette réponse. Les interactions secondaires Eint*Temps et Fsoufre*Temps ont elle aussi été écartées de la modélisation. Finalement, la régression obtenue possède un coefficient de détermination R^2 de 94,3% et a permis de déterminer les effets présentés sur la Figure 4-21.

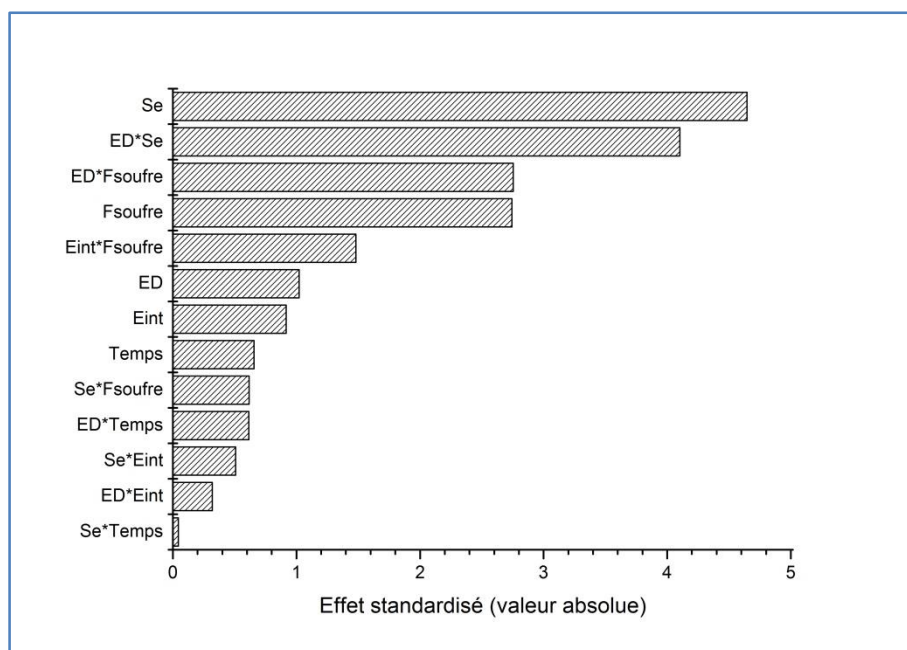


Figure 4-21: Pareto présentant l'impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur le facteur de forme.

Parmi les effets et interactions considérés, quatre ont vraiment un impact important sur la réponse : les effets directs des paramètres Se et F_{soufre} ainsi que leur interaction avec le paramètre ED, ED*Se et ED* F_{soufre} . On retrouve des réponses semblables à celles obtenues lors de la précédente étude (voir paragraphe 2.3.3) à savoir qu'il existe une interaction importante entre la quantité de précurseur métallique utilisée et la quantité de vapeurs (soufre ou sélénium) employée.

Les coefficients de ces effets présentés dans le Tableau 4-17 confirment ce qui a été entrevu lors de l'étude de la réponse J_{cc} : une étape de sélénsation importante et une sulfuration réduite permettent d'améliorer la réponse. En effet, le paramètre Se possède un coefficient positif indiquant un accroissement de la réponse si la quantité de sélénium utilisé augmente. Bien que l'interaction ED*Se ait un coefficient négatif son effet est moindre en comparaison. Le paramètre F_{soufre} a quant à lui un coefficient négatif indiquant une dégradation du facteur de forme lorsqu'une quantité trop importante de soufre est utilisée. On retrouve l'interaction ED* F_{soufre} avec un coefficient positif indiquant là aussi une amélioration de la réponse lorsqu'une épaisseur de précurseur plus importante est couplée à des flux de soufre élevés.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	-7.56E-02	3.46E-01
Se	1.04E-01	3.52E-03
Eint	-1.09E+01	3.95E-01
Fsoufre	-2.87E+01	3.36E-02
Temps	-4.28E+00	5.36E-01
ED*Se	-1.83E-04	6.34E-03
ED*Eint	6.94E-03	7.61E-01
Se*Eint	1.28E-03	6.30E-01
ED*Fsoufre	4.80E-02	3.31E-02
Se*Fsoufre	1.24E-03	5.60E-01
Eint*Fsoufre	1.24E+00	1.89E-01
ED*Temps	6.70E-03	5.61E-01
Se*Temps	-5.05E-05	9.67E-01

Tableau 4-17: Coefficients et P-value des paramètres sur le FF. Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

3.3.4. Résistance série « R_s »

Pour l'étude de cette réponse, des régressions factorielles complètes ont été effectuées en considérant tous les effets. Les interactions d'ordre 3 ou supérieur n'ont pas été prises en compte du fait de leurs effets négligeables ainsi que les interactions d'ordre 2 suivantes : Se*Temps, Eint*Temps et Fsoufre*Temps. La régression obtenue présente un coefficient de détermination R^2 de 96,4%.

Les principaux effets sont présentés sur la Figure 4-22 à travers un Pareto.

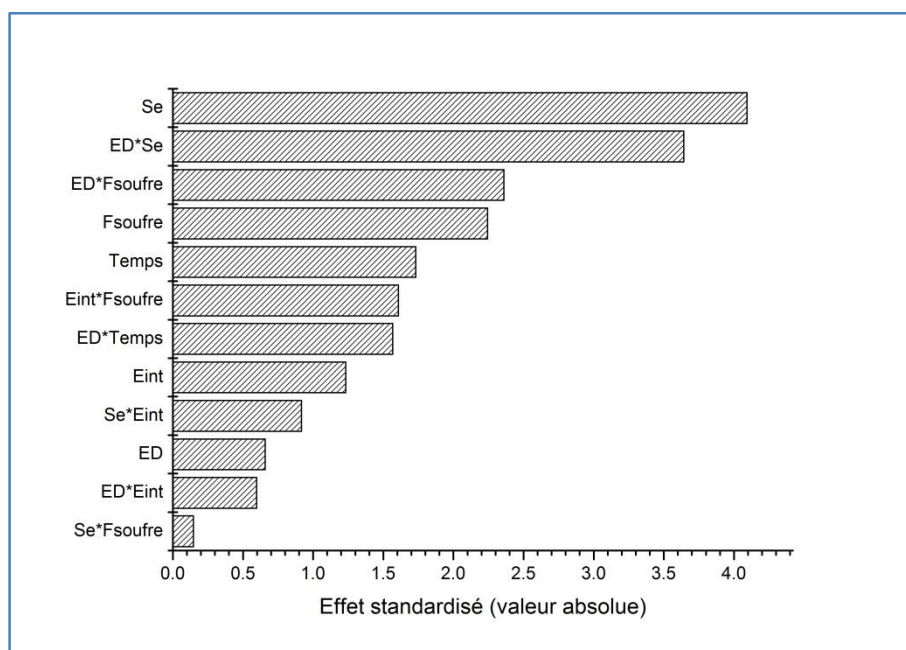


Figure 4-22: Pareto présentant l'impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur la résistance série R_s .

On remarque que ce diagramme est très semblable à celui concernant la réponse FF avec les quatre mêmes effets principaux : les effets directs des paramètres Se et F_{soufre} ainsi que leurs interactions avec le paramètre ED à travers ED*Se et ED* F_{soufre} . Les autres effets ont été pris en compte dans la modélisation de la réponse mais ont des effets plus négligeables comme illustré sur le Tableau 4-18.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	-1.26E-02	5.40E-01
Se	3.37E-02	9.42E-03
Eint	-4.39E+00	2.73E-01
Fsoufre	-6.07E+00	7.49E-02
Temps	-2.70E+00	1.44E-01
ED*Se	-5.79E-05	1.49E-02
ED*Eint	3.36E-03	5.77E-01
Se*Eint	5.95E-04	4.02E-01
ED*Fsoufre	1.06E-02	6.48E-02
Se*Fsoufre	-7.62E-05	8.89E-01
Eint*Fsoufre	3.76E-01	1.69E-01
ED*Temps	4.41E-03	1.78E-01

Tableau 4-18: Coefficients et P-value des paramètres sur la R_s . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

Alors que toutes les autres réponses doivent être maximisées, la R_s est un paramètre à minimiser (voir paragraphe 2.3.4). De ce fait, les coefficients présentés ci-dessous doivent être interprétés de la manière suivante : l'augmentation du paramètre ED, par exemple, a un effet négatif sur la réponse c'est-à-dire qu'il augmente R_s . Si on s'intéresse aux quatre paramètres impactants, on s'aperçoit que les constatations faites pour le FF sont applicables ici aussi : l'utilisation de couches de sélénium plus épaisses permet une amélioration de la réponse de même qu'une sulfuration moins importante. Cependant la forte interaction ED*Se ne permet pas d'utiliser des épaisseurs trop élevées et des compromis doivent être faits. Bien que les paramètres concernant l'étape de sulfuration soient négligeables, ils ont globalement un effet négatif sur la réponse impliquant que ce procédé ne doit pas être excessif pour éviter de dégrader la résistance série R_s .

3.3.5. Résistance de court-circuit « R_{sh} »

Tout comme la modélisation de la réponse J_{cc} , nous avons été obligé d'utiliser des méthodes pas à pas inversées pour arriver à obtenir des modèles cohérents pour la réponse concernant la résistance de court-circuit. En utilisant cette méthode, des régressions factorielles complètes ont permis d'éliminer toutes les interactions d'ordre 3 ou supérieur ainsi que certaines interactions d'ordre 2 et effets principaux : ED, Eint, ED*Eint, Se*Eint et Eint*Temps. Ces dernières ont tout de mêmes été représentées sur la Figure 4-23 pour information. La régression permet d'expliquer 99,8% de variation de la réponse.

Comme prévu, l'étape de sulfuration a un effet très important sur la qualité de la couche synthétisée. Les paramètres F_{soufre} , Temps et Eint présentent les plus importants impacts sur la réponse à travers leurs effets directs mais aussi leurs interactions avec les autres paramètres du procédé. On note que le paramètre Se et son interaction ED*Se qui ont habituellement un gros impact sur les réponses, ont cette fois-ci un effet moins marqué. Contrairement à la réponse R_s , l'augmentation de l'épaisseur de la couche de sélénium tend à décroître la réponse R_{sh} comme illustré sur le Tableau 4-19.

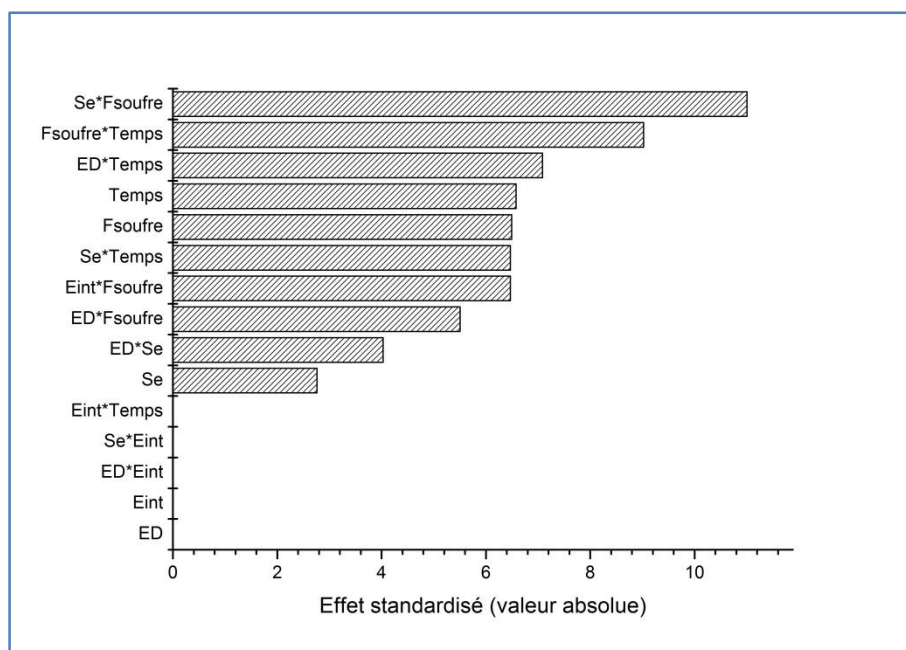


Figure 4-23: Pareto présentant l'impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur la résistance de court-circuit R_{sh}

Un phénomène intéressant ressort de ce tableau : le paramètre F_{soufre} a un fort coefficient positif traduisant le fait que la qualité de la couche est d'autant plus améliorée que la quantité de vapeurs de soufre mise en jeu est importante. Cependant cette étape de sulfuration ne doit pas s'étendre sur une trop longue période comme le prouve le coefficient négatif du paramètre Temps. Ainsi une optimisation de la qualité de la couche d'absorbeur passe par un savant compromis entre la quantité de soufre mis en jeu et la durée de cette étape.

Paramètre	Coefficient	P-value
Se	-1.88E+00	2.00E-02
Fsoufre	1.72E+03	6.95E-05
Temps	-1.03E+03	6.26E-05
ED*Se	4.54E-03	2.40E-03
ED*Fsoufre	-2.27E+00	2.59E-04
Se*Fsoufre	-3.24E-01	6.56E-07
Eint*Fsoufre	4.46E+01	7.16E-05
ED*Temps	1.84E+00	3.36E-05
Se*Temps	2.25E-01	7.16E-05
Fsoufre*Temps	-6.55E+01	4.03E-06

Tableau 4-19: Coefficients et P-value des paramètres sur la R_{shunt} . Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

3.3.6. Rendement de conversion

De la même manière que pour l'optimisation du procédé de sélénisation, nous avons voulu modéliser comme réponse à part entière le rendement de conversion obtenu avec les dispositifs de ce DOE. L'objectif est de vérifier si les tendances qui se sont dégagées lors de l'étude de chaque paramètre électrique sont aussi vraies de manière plus globale au niveau du rendement.

Tout comme les précédentes modélisations, des régressions factorielles complètes ont été utilisées en se concentrant seulement sur les effets principaux et d'ordre 2. Les interactions F_{soufre}*Temps et Eint*Temps se sont révélées négligeables et leurs effets ont été considérés comme nul. La régression obtenue présente un coefficient de détermination de l'ordre de 94,2%. L'ensemble des effets étudié est présenté sur la Figure 4-24.

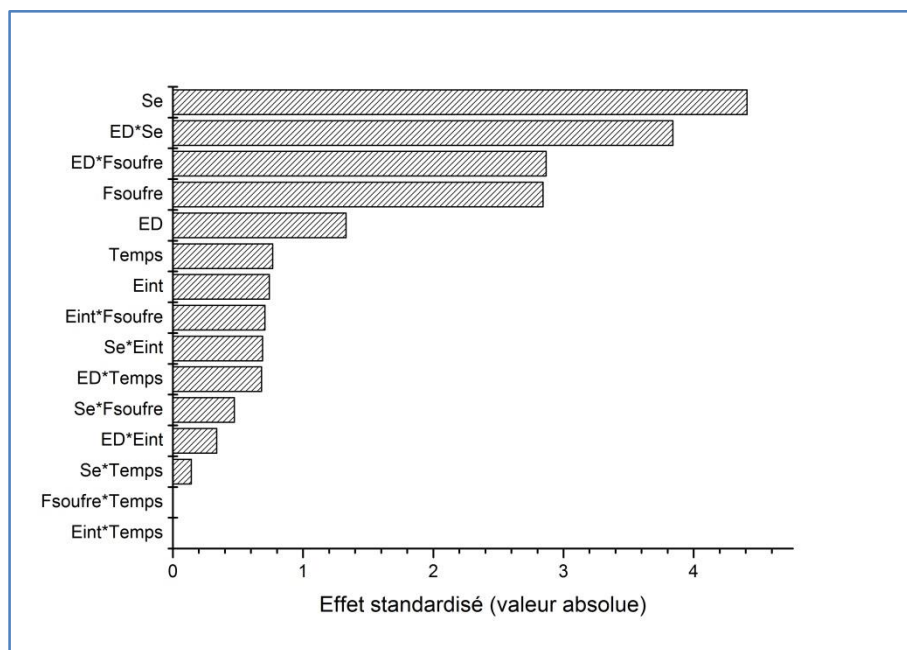


Figure 4-24: Pareto présentant l'impact des paramètres du DOE sulfuration et de leurs interactions sur le rendement de conversion.

On remarque que les quatre paramètres qui ont le plus d'impact sur la réponse sont ceux déjà identifiés pour le FF et la R_s à savoir les effets directs des paramètres Se et F_{soufre} ainsi que leurs interactions ED*Se et ED*F_{soufre}. Les autres effets sont négligeables comme le prouvent leurs p-value listées dans le Tableau 4-20.

Paramètre	Coefficient	P-value
ED	-2.10E-02	2.32E-01
Se	2.11E-02	4.52E-03
Eint	-1.88E+00	4.86E-01
Fsoufre	-6.35E+00	2.95E-02
Temps	-1.07E+00	4.73E-01
ED*Se	-3.65E-05	8.55E-03
ED*Eint	1.56E-03	7.49E-01
Se*Eint	3.69E-04	5.16E-01
ED*Fsoufre	1.07E-02	2.86E-02
Se*Fsoufre	2.02E-04	6.54E-01
Eint*Fsoufre	1.26E-01	5.07E-01
ED*Temps	1.58E-03	5.22E-01
Se*Temps	-3.51E-05	8.92E-01

Tableau 4-20: Coefficients et P-value des paramètres sur l'efficacité. Les paramètres en gras désignent ceux qui ont le plus d'impact sur la réponse.

Si on s'attarde tout d'abord sur le paramètre ED, on remarque un comportement similaire à ce qui avait été observé lors du précédent DOE : une épaisseur réduite du précurseur métallique permet d'améliorer les rendements de conversion. En revanche, l'impact de l'épaisseur de la couche de sélénium utilisée semble être moins facile à cerner en raison des nombreuses interactions avec les autres paramètres. Les paramètres Eint et Temps ont quant à eux des impacts négatifs sur la réponse bien qu'ils soient relativement faibles. Enfin, le flux de soufre utilisé joue un grand rôle sur le rendement de conversion : son augmentation améliore la réponse.

3.4. Modélisation du procédé

De la même manière que pour l'étape de sélénisation, une modélisation empirique du procédé de sulfuration a été réalisée. Pour ce faire, nous avons utilisé les équations de prédiction de chaque réponse qui ont été calculées à partir des coefficients des effets de chaque paramètre et de leurs interactions listés précédemment. En faisant varier les valeurs des paramètres dans les gammes étudiées, une comparaison a pu être faite entre les valeurs obtenues expérimentalement et les prédictions. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-25.

Bien que la modélisation de l'étape de sulfuration ne permette pas de prédire les variations des paramètres optoélectroniques avec autant de précision que dans le cas du procédé de sélénisation, elle reste fidèle aux résultats expérimentaux notamment pour l'étude du facteur de forme et du rendement. Les modèles ont ainsi pu être validés et des tendances pour l'optimisation de l'étape obtenues.

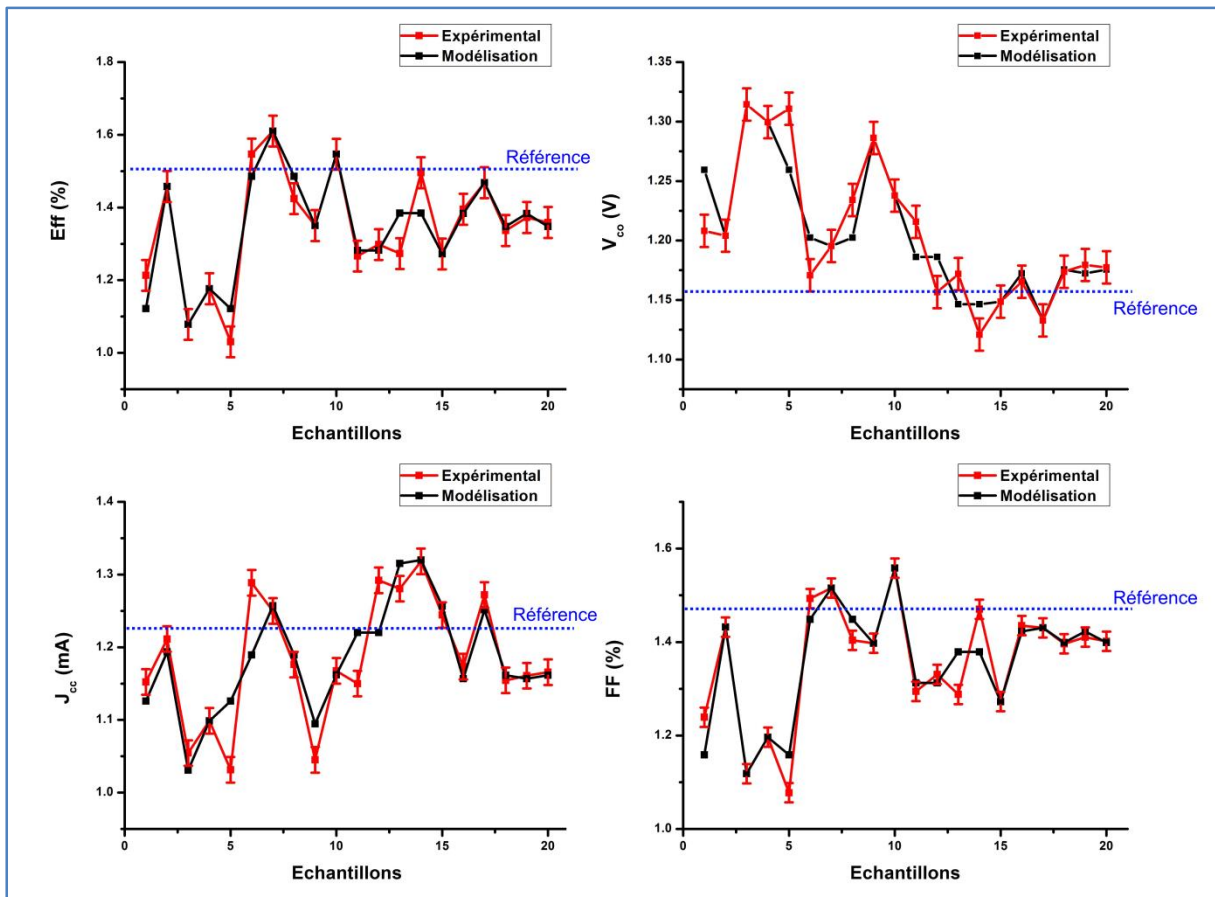


Figure 4-25: Comparaisons des résultats expérimentaux et modélisés des différentes réponses étudiées. Les performances du procédé sans sulfuration sont représentées par les lignes en pointillés bleus.

3.5. Discussion et optimisation du procédé de sulfuration

Nous avons calculé les effets globaux des paramètres étudiés comme décrit dans la partie 2.3.1. Le procédé standard a été pris comme référence. Ces effets globaux qui regroupent à la fois l'impact direct d'un paramètre et celui des interactions, permettent d'analyser comment la modification d'un paramètre de procédé agira sur les réponses étudiées. Ces effets sont résumés dans le Tableau 4-21. L'évolution des paramètres est représentée par des flèches « ↓↑ » signifiant une diminution ou une augmentation respectivement et les signes « +/- » représentent des effets positifs ou négatifs sur la réponse.

Paramètre	Réponses étudiées					
	$V_{co} \uparrow$	$J_{cc} \uparrow$	FF \uparrow	$R_s \downarrow$	$R_{shunt} \uparrow$	$\eta \uparrow$
ED \downarrow	+	-	-	-	+	+
Se \uparrow	-	+	+	+	+	+
E _{int} \uparrow	+	≈ 0	+	+	+	+
F _{soufre} \downarrow	-	+	+	≈ 0	+	-
Temps \uparrow	+	-	-	+	-	-

Tableau 4-21: Résumé des effets des paramètres et de leurs interactions sur les diverses réponses étudiées lors de l'étude de l'étape de sulfuration.

3.5.1. Diminution de l'épaisseur de précurseur

Lors de l'optimisation de l'étape de sélénisation, nous avons constaté qu'une amélioration des performances optoélectroniques des dispositifs pouvait être achevée via une diminution de l'épaisseur de précurseur métallique utilisée. Ce nouveau plan d'expérience a permis de confirmer ces résultats avec globalement des tensions en circuit-ouvert (V_{co}) plus élevées de 50 mV en moyenne pour des cellules préparées à partir de couches plus fines. Des analyses GDOES de la Figure 4-26 permettent d'affirmer que cette augmentation de V_{co} n'est pas due à une meilleure diffusion du gallium car un même taux de gallium a été détecté en surface pour chaque type de précurseur mais plutôt à une meilleure incorporation du soufre avec en moyenne 3 % at de soufre en plus pour des épaisseurs fines. Les échantillons sélectionnés pour cette comparaison présentent un rapport Se/ED de l'ordre de 1 et des temps de sulfuration semblables. Seule l'épaisseur totale de l'empilement SEL varie.

Cette facilité d'incorporation du soufre est d'ailleurs visible au niveau des autres paramètres électriques. Si l'on s'attarde sur l'évolution du facteur de forme FF on remarque qu'il est dégradé lorsque le paramètre ED diminue, notamment à cause d'une dégradation de la résistance R_s . Comme énoncé au paragraphe 2.5.1 la présence d'une couche de $MoSe_2$ peut améliorer les performances optoélectroniques des dispositifs mais dans notre cas, sa formation facilitée par une meilleure incorporation de soufre a provoqué une consommation excessive de la couche de molybdène. Il en résulte un contact en face arrière dégradé, une R_s élevée et des pertes en J_{cc} . Cette synergie entre le paramètre ED et le flux de soufre utilisé est représentée par l'interaction ED*F_{soufre} qui a un impact non négligeable sur chaque réponse étudiée. Son coefficient qui est négatif pour les réponses V_{co} et R_{sh} et positif pour les autres, illustre bien le rôle de protection indirect que joue la couche de précurseur vis-à-vis du contact arrière.

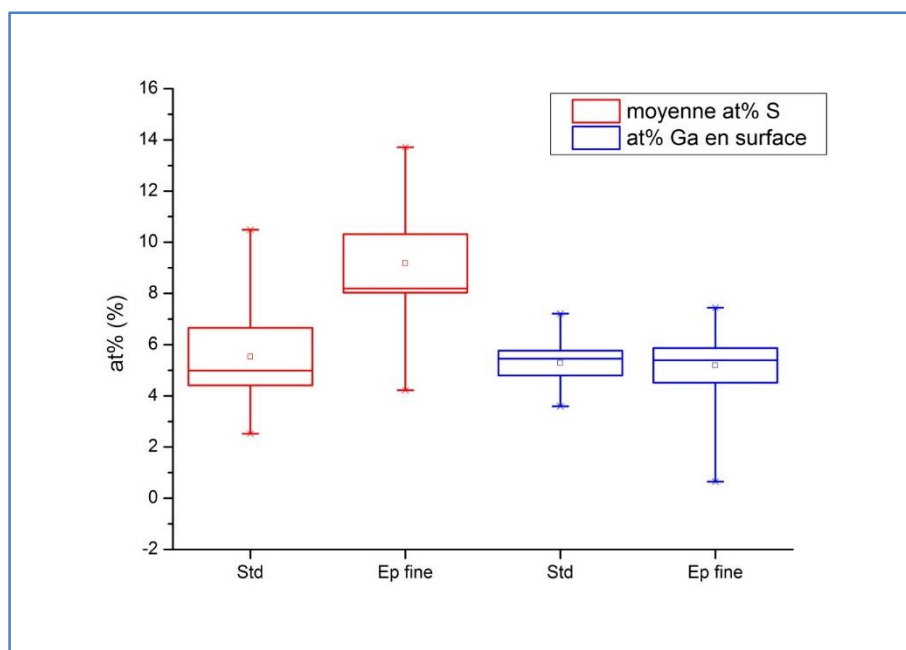


Figure 4-26: Résumé des résultats GDOES des échantillons $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ préparés à partir d'épaisseur de précurseur différentes. En rouge est indiquée la moyenne du pourcentage atomique de soufre présent dans l'empilement $\text{Mo}/\text{Mo}(\text{S,Se})_2/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ et en bleu le pourcentage atomique de gallium en surface de la couche (200 premiers nm).

3.5.2. Variation de l'épaisseur de la couche de sélénium

Ce plan d'expérience a aussi été l'occasion de vérifier la propriété selon laquelle le rapport entre la quantité de sélénium évaporé avant recuit et l'épaisseur du précurseur permet de contrôler facilement la diffusion du gallium. En effet, la précédente étude a permis de mettre en évidence une diffusion du gallium homogène dans toute l'épaisseur de la couche lorsque le rapport entre les paramètres Se et ED était de l'ordre de 1 (voir paragraphe 2.5.3). Les diffractogrammes DRX d'échantillons avec des rapports différents sont présentés sur la Figure 4-27.

Nous avons sélectionné des échantillons présentant différents rapports Se/ED. Lorsqu'on observe l'évolution du pic correspondant au plan (112) de la phase CIGS, il est évident que ce rapport a un fort impact sur la répartition du gallium au sein de cette couche. On retrouve une meilleure homogénéisation pour des valeurs de rapport Se/ED comprises entre 0.5 et 1.3. Au-delà de cette gamme, la ségrégation entre une phase ternaire plus riche en indium et une phase ternaire plus riche en gallium réapparaît. Des hypothèses seront faites afin d'expliquer ce phénomène au Chapitre 5.

Il était attendu que l'utilisation d'une couche de sélénium plus épaisse limiterait l'incorporation de soufre dans la couche d'absorbeur. Les modèles établis pour chaque réponse vont dans ce sens avec l'interaction $\text{Se} * F_{\text{soufre}}$ qui lorsqu'elle augmente, c'est-à-dire lorsqu'on utilise une couche de sélénium plus épaisse et un flux de soufre plus fort, diminue le V_{co} mais améliore les réponses R_s , FF et de rendement. Cependant cette différence est due non pas à une incorporation moindre de soufre dans la couche mais plutôt à une meilleure protection du contact arrière via une sulfuration de la couche de molybdène moindre. En effet, la caractérisation des couches synthétisées par GDOES n'a pas permis de déterminer une augmentation de la quantité de soufre incorporée dans l'absorbeur lors de l'utilisation de couches de sélénium plus fines. On suppose que les vapeurs de sélénium qui sont injectées par la suite pour compléter l'étape de sélénisation ont réduit l'effet que la variation du paramètre Se aurait pu avoir sur l'incorporation du soufre.

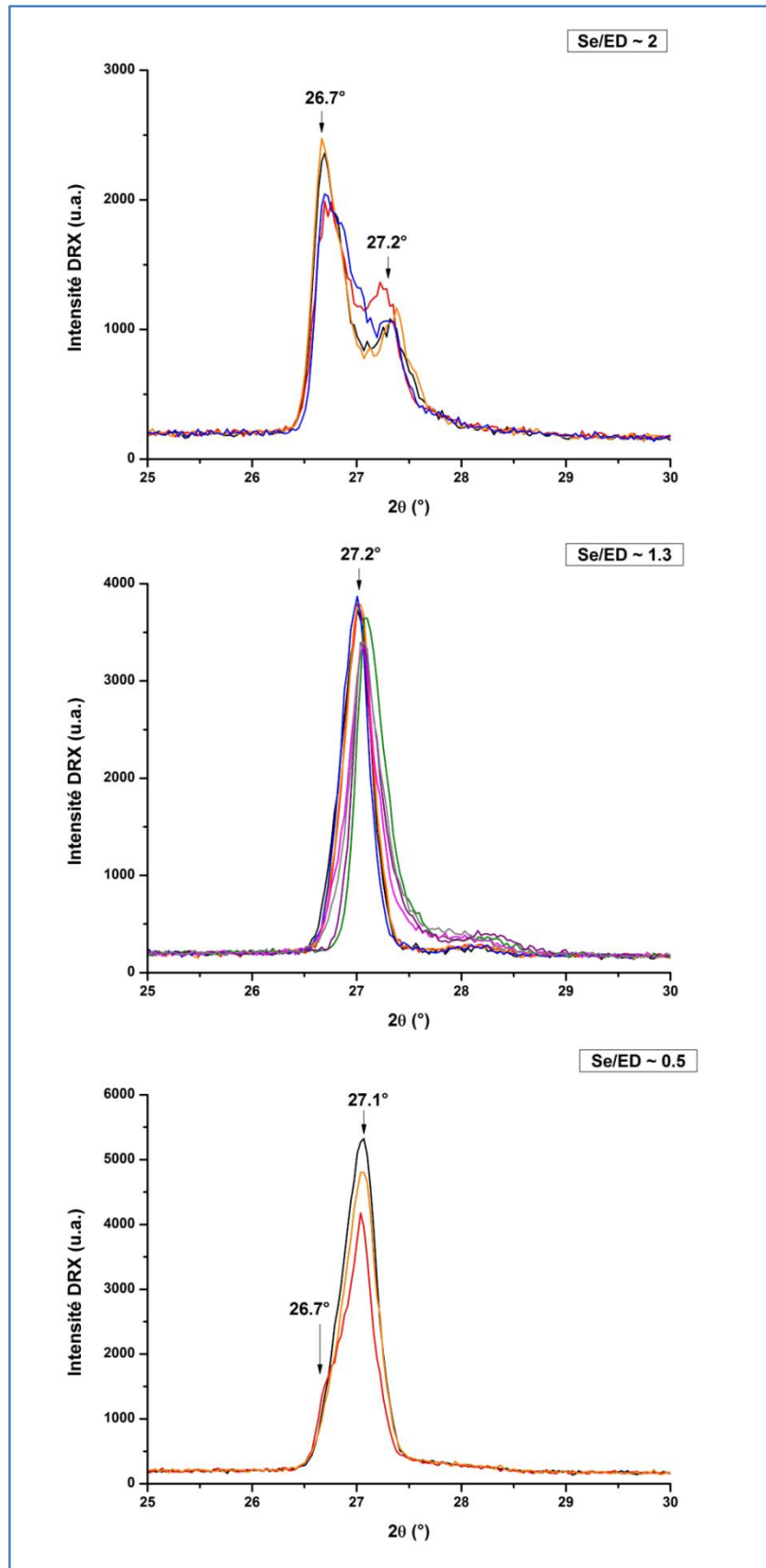


Figure 4-27: Diffractogrammes DRX pour 2θ compris entre 25 et 30°. Evolution du pic de diffraction correspondant au plan (112) de la phase CIGS en fonction du rapport Se/ED. Chaque courbe représente un échantillon différent.

3.5.3. Ajout d'une étape intermédiaire

De manière générale l'ajout d'une étape intermédiaire après le procédé de sulfuration a un effet positif sur les performances optoélectroniques des dispositifs ainsi fabriqués. L'effet de cet étape bien que faible par rapport aux autres paramètres étudiés, est remarquable au niveau des réponses V_{co} et R_{sh} . Une nette amélioration de ces deux réponses est observée dès l'utilisation d'une étape intermédiaire et notamment grâce à ses interactions avec les autres paramètres de l'étape de sulfuration : F_{soufre} et Temps. C'est d'ailleurs uniquement via ces interactions $Eint * F_{soufre}$ et $Eint * Temps$ que ce paramètre a un effet quelconque sur le procédé car les paramètres ED et Se, importants lors de l'étude des autres paramètres, interagissent très peu avec celui-ci. Il est alors évident que l'impact principal de ce paramètre concerne tout particulièrement l'amélioration de l'incorporation du soufre dans la couche d'absorbeur.

Au vu de son effet positif sur le V_{co} et la R_{sh} , le paramètre Eint permet d'améliorer la morphologie de la couche après l'étape de sulfuration en limitant les courants de fuites. Malgré les caractérisations effectuées, il a été cependant difficile d'observer une amélioration cristallographique ou une quelconque modification apportée à la surface. De plus amples études sont en cours afin de clarifier ce lien.

3.5.4. Diminution du flux de soufre

Le flux de soufre employé lors de la sulfuration a un impact très important sur les performances optoélectroniques des absorbeurs synthétisés. En effet d'après les modèles obtenus, le paramètre F_{soufre} ainsi que son interaction avec le paramètre ED ont un impact sur quasiment toutes les réponses étudiées: seule la R_s n'est pas fortement impactée. Il est intéressant de remarquer que les effets de ce paramètre sur les réponses sont très dépendants du paramètre ED dans tous nos modèles : les coefficients des effets changent de signe suivant l'utilisation d'une épaisseur de précurseur réduite ou non. On l'a déjà abordé au paragraphe 3.5.1, cette forte interaction $ED * F_{soufre}$ illustre en réalité le fait qu'une épaisseur de précurseur élevée permet de protéger la couche de molybdène même lors d'un recuit sous un gros excès de soufre.

La diminution de ce paramètre, outre les économies de matière première qu'elle permet, est aussi un moyen de contrôler l'incorporation du soufre dans la couche et éviter ainsi une substitution excessive des atomes de sélénium dans la maille cristalline de la phase CIGS. Expérimentalement, les échantillons préparés dans les mêmes conditions de procédé mais avec des flux de soufre différents présentent des variations d'incorporation de soufre de l'ordre de 10% en moyenne. Bien qu'une réduction du V_{co} soit observée sur nos échantillons lorsqu'un flux plus faible est utilisé, les gains en J_{cc} et FF contrebalancent cet effet.

Cependant la diminution de ce paramètre impacte énormément l'homogénéité de la sulfuration des échantillons : les taux de soufre mesurés par XRF au bord et au centre des échantillons présentent des différences beaucoup plus importantes lors d'utilisation de flux plus faibles ce qui engendre des performances optoélectroniques moyennes plus faibles et n'est pas envisageable industriellement.

3.5.5. Augmentation de la durée de l'étape de sulfuration

Il ne fait aucun doute que l'augmentation du temps de sulfuration permet une incorporation en soufre plus importante de la couche. Cependant son effet sur les performances optoélectroniques est moins important qu'attendu : seules les réponses V_{co} , J_{cc} et R_{sh} sont impactées. D'après les modèles mis en place pour chaque réponse, l'effet direct de l'augmentation de ce paramètre est statistiquement observable pour les réponses J_{cc} et R_{sh} . En effet par rapport à une sulfuration standard, des temps de

procédé plus importants diminuent fortement le J_{cc} et la R_{sh} des dispositifs ainsi obtenus. La réponse V_{co} est quant à elle améliorée via l'interaction $E_{int} * Temps$, indiquant un lien important entre la durée de sulfuration et l'utilisation de l'étape intermédiaire. Cet effet n'est pas encore bien appréhendé et fait l'objet actuellement de plus amples études. Il est intéressant de remarquer que l'utilisation de couches de précurseur et de sélénium plus épaisses permet de contrebalancer les effets négatifs d'une sulfuration trop importante de la couche en ralentissant la diffusion du soufre dans toute l'épaisseur de l'absorbeur comme le démontrent les effets positifs des interactions $ED * Temps$ et $Se * Temps$. L'utilisation de flux élevés et de temps de procédé importants (interaction $F_{soufre} * Temps$) engendrent des résistances R_{sh} plus faibles illustrant l'apparition de défauts et de sites de recombinaisons lorsque la sulfuration se prolonge sous un excès de vapeurs de soufre.

Globalement, des procédés de sulfuration plus courts par rapport aux conditions standards amélioreraient les performances optoélectroniques car bien que l'incorporation en soufre soit diminuée, les pertes en V_{co} sont moindres par rapport aux gains obtenus par l'amélioration cristallographique de la couche.

3.6. Bilan de l'optimisation du procédé de sulfuration

L'optimisation du procédé de sulfuration est une tâche délicate car elle est à la fois fortement dépendante des caractéristiques du précurseur utilisé mais aussi de l'étape de sélénisation la précédant. Cette étude préliminaire a été pour nous l'occasion d'analyser comment l'incorporation de ce nouvel élément se déroule et quels sont les paramètres les plus intéressants pour la contrôler.

L'une des motivations de ce plan d'expérience a été l'obtention de tension en circuit ouvert (V_{co}) plus élevée via la modification du gap optique de l'absorbeur en surface : des mesures de photoluminescence ont déterminé des gaps compris entre 1.2 et 1.35 eV en surface. L'ajout de soufre s'est avéré une solution idéale permettant d'obtenir des dispositifs plus en adéquation avec les caractéristiques des meilleures cellules sur le marché. A titre d'exemple, sans ajout de soufre les meilleurs absorbeurs obtenus lors de ce travail de thèse possèdent des V_{co} n'excédant pas les 0.58 V. En revanche lorsqu'une étape de sulfuration est ajoutée au procédé, nous avons obtenu des couches d'absorbeurs présentant des V_{co} compris entre 0.60 V et 0.70 V (0.74 V dans le cas de sulfuration excessive).

Malheureusement comme dans le cas d'une meilleure diffusion gallium, l'augmentation de ce paramètre électrique s'est bien entendu accompagnée d'une diminution du paramètre J_{cc} . Cette dégradation a été beaucoup plus marquée que dans le cas d'une diffusion du gallium avec des résistances séries très élevées pour certains échantillons. La sulfuration impacte ainsi énormément le contact arrière de nos dispositifs. Afin de la protéger, plusieurs solutions apparaissent :

- L'utilisation d'une couche de précurseur plus épaisse afin de ralentir la diffusion du soufre,
- L'utilisation d'une couche de sélénium plus épaisse afin de séléniser une majorité du précurseur et contrôler l'incorporation du soufre,
- Diminuer les flux de soufre,
- Diminuer les temps de sulfuration.

La modification de ces paramètres entraîne bien entendu une variation de tous les paramètres électriques et en particulier des chutes de V_{co} . Des compromis ont donc été faits à l'aide du modèle empirique mis en place. Finalement deux gammes de paramètres ont été choisies et les résultats théoriques obtenus d'après notre modèle sont présentés dans le Tableau 4-22. Des échantillons sont en cours d'élaboration pour confirmer ces hypothèses et valider notre modèle.

ED	Se	Eint	Fsoufre	Temps	η (%)	V_{co} (V)	J_{cc} (mA)	FF (%)
Std-16%	Std+30%	oui	Std	Std-50%	14.57	0.63	31.43	73.40
Std	Std-30%	oui	Std-50%	Std	14.18	0.62	31.41	73.38

Tableau 4-22: Paramètres de procédé optimum et résultats optoélectroniques obtenus par le modèle empirique.

Il ne fait aucun doute que l'optimisation de ce procédé ne fait que débiter et que de plus amples modifications sont nécessaires afin de le rendre plus compétitif. Malgré tout, les meilleurs résultats expérimentaux obtenus lors de ce DOE, visibles sur le Tableau 4-23, sont encourageants et permettent d'envisager une production de modules photovoltaïques de grande qualité à bas coûts.

Procédé	η (%)	V_{co} (V)	J_{cc} (mA)	FF (%)
Se	12.73	0.58	30.71	70.55
Se + S	14.70	0.62	32.74	72.71

Tableau 4-23: Meilleurs résultats expérimentaux obtenus lors de l'optimisation de l'étape de sélénisation et de sulfuration.

Chapitre 5

Bilans et perspectives

1. INCORPORATION ET DIFFUSION DU GALLIUM	150
2. INCORPORATION DE SELENIUM DANS UN PRECURSEUR Cu/In/Ga ELECTRODEPOSE	152
3. EFFET DU SODIUM.....	157
4. INCORPORATION DE SOUFRE DANS UNE COUCHE Cu(In,Ga)Se ₂ SYNTHETISEE A PARTIR D'UN PRECURSEUR ELECTRODEPOSE	159
5. CONCLUSION.....	162

Après avoir présenté les principaux résultats obtenus pendant ces trois années de thèse, nous allons dans ce chapitre résumer certaines problématiques que nous avons abordées. Nous essayerons de présenter les divers axes de réflexion suivis ainsi que la manière dont ils ont été traités en nous appuyant sur certains résultats. Des hypothèses et des solutions permettant de surmonter ces problématiques seront proposées ainsi que certaines perspectives d'étude.

1. Incorporation et diffusion du gallium

La diffusion du gallium a été un problème récurrent que nous avons essayé de comprendre et de résoudre à travers diverses analyses.

Nous nous sommes très vite aperçus que le dépôt de gallium effectué par électrodépôt n'est pas stable et qu'il cherche naturellement un équilibre en réagissant avec la couche de cuivre plus en profondeur dans l'empilement. Il en résulte la formation de CuGa_2 très stable à température ambiante et qui peut le rester à haute température en l'absence d'indium. Ce composé a été notamment observé pour des températures de recuit de l'ordre de 350-400°C dans nos expériences sur les divers précurseurs. Une amélioration de l'incorporation du gallium dans le précurseur a été menée en essayant de modifier l'empilement se formant naturellement après électrodépôt. Des recuits sous atmosphère inerte ont été réalisés afin de stabiliser l'empilement comme on l'a observé au **Chap2.2.2.** avec la formation d'une phase $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ avec un surplus d'indium en surface. De même, des séquences d'empilement différentes ont été utilisées avec par exemple le dépôt de couches de cuivre et de gallium en surface du précurseur pour éviter sa diffusion vers l'arrière de la couche. Ces tests ont démontré que la répartition du gallium avant recuit pouvait être améliorée.

Cependant, ces modifications du précurseur n'ont pas eu d'impact sur la diffusion du gallium et sa répartition dans les couches CIGS synthétisées. De nombreux recuits ont été testés avec des bilans énergétiques différents, des températures de procédé plus ou moins élevées. Malgré tout, une accumulation du gallium vers l'arrière de la couche a toujours été observée traduisant un réarrangement de l'empilement lors de la sélénisation quelle que soit sa composition avant recuit. En effet, bien que le gallium soit mieux réparti dans le film avant recuit, les cinétiques de réaction entre l'indium et les vapeurs de sélénium appauvrissent peu à peu le précurseur métallique en indium et provoque l'enrichissement en gallium de l'arrière de la couche. Ainsi, à la fin de la sélénisation deux ternaires sont formés, l'un riche en indium en surface et l'autre riche en gallium à l'arrière de la couche, ces deux composés doivent interdiffuser pour assurer la formation d'une phase quaternaire unique.

Cette interdiffusion est donc une étape clé dans la formation de l'absorbeur. C'est un phénomène très lent qui nécessite des recuits prolongés comme on l'a vu au **Chap3.3.** Or les recuits employés lors de nos études ont tous été rapides afin d'être industriellement viables. A titre de comparaison, des précurseurs ont été recuits dans un four tubulaire de type laboratoire où ils ont subi un traitement thermique pendant plus d'une heure à des températures supérieures à 500°C. Bien que le procédé ne soit pas optimisé pour nos précurseurs et que la morphologie des couches ne soit pas optimale, les analyses effectuées ont permis de déterminer une complète interdiffusion entre les deux ternaires. Ainsi, un temps de procédé long est suffisant pour obtenir un composé quaternaire unique.

Ce type de recuit n'étant pas industriellement envisageable, nous avons voulu vérifier si la modification des recuits RTP employés pouvait améliorer l'homogénéisation de la couche. En nous appuyant sur la littérature et nos propres connaissances, nous avons étudié diverses modifications du procédé de recuit :

- Les rampes de montée en température : des vitesses très lentes (1-2°C/s) et très rapides (20°C/s),

- L'ajout de palier intermédiaire dans le profil thermique à diverses températures et de durée variable,
- Des températures de recuit plus ou moins élevées,
- Des quantités de sélénium différentes,
- Des ajouts de sodium éventuels avant recuit.

Malgré tout, une homogénéisation complète des couches CIGS synthétisées n'a pas pu être obtenue de manière systématique mais ces essais ont été l'occasion d'observer des phénomènes intéressants. Tout d'abord, lors de la variation de la quantité de sélénium utilisée lors de la sélénisation, les échantillons ayant été recuits sous un excès de sélénium présentaient une diffusion du gallium moindre par rapport aux autres. Ces résultats ont été difficiles à reproduire mais ont en partie motivé le choix du paramètre Se en tant que facteur d'entrée pour notre plan d'expérience sur l'optimisation de l'étape de sélénisation du recuit de type 3. De même nous nous sommes rendu compte que cette diffusion était améliorée lorsqu'une fine couche de NaF était rajoutée sur nos précurseurs avant recuit. Le rôle du sodium lors du recuit et son impact sur la diffusion ont donc été choisis pour être analysés plus en détails lors des plans d'expériences. Le profil thermique employé n'aurait donc que très peu d'impact sur l'incorporation du gallium mais elle serait plutôt sensible aux quantités de matière mises en jeu lors du recuit et à la présence ou non d'élément dopant comme le sodium.

A ces observations, viennent s'ajouter les différences constatées sur les procédés de recuit industriels habituellement utilisés sur la ligne pilote. Alors que le procédé standard qui consiste à recuire sous une atmosphère sélénium le précurseur Cu/In/Ga ne présente pas d'interdiffusion entre les deux ternaires, le même procédé utilisant cette fois-ci des échantillons constitués d'un précurseur Cu/In/Ga surmonté d'une couche de sélénium évaporée permet une diffusion partielle du gallium. La présence de cette couche supplémentaire aurait donc un effet important lors du recuit et faciliterait la formation d'un composé quaternaire unique. Mais comment expliquer cette différence ? Quels mécanismes réactionnels sont mis en jeu dans un recuit et pas l'autre ? Les résultats de l'optimisation de ce recuit via le DOE ont pu apporter des éléments de réponses.

Un des résultats les plus marquants de ce plan d'expérience est l'importance de l'interaction entre le paramètre ED qui représente la quantité de précurseur utilisée et le paramètre Se qui représente la quantité de sélénium déposée avant le recuit. Comme nous l'avons vu au **Chap4.2.5**, en présence d'un excès de sélénium à basse température (rapport Se/ED > 1) les absorbeurs synthétisés présentent deux ternaires non diffusés. En revanche lorsqu'un déficit de sélénium est présent (rapport Se/ED < 1), une homogénéisation de la couche est observée avec la présence d'une phase unique Cu(In,Ga)Se₂. Un déficit de sélénium à basse température semble donc être l'explication de cette différence. D'autant plus que ce phénomène est observable lorsque le flux de sélénium lors du recuit varie. En effet, des flux plus faibles résultent en une amélioration du V_{co} et donc sûrement à une meilleure diffusion du gallium. Mais comment un déficit en sélénium peut-il influencer la répartition du gallium dans la couche ?

L'étude des mécanismes réactionnels a permis d'éclaircir cette problématique. Comme vu au **Chap3**, les premiers binaires à base d'indium formés à basse température sont toujours de type In₄Se₃ tandis que ceux à base de cuivre dépendent énormément de la quantité de sélénium présent. Si un excès existe, les binaires formés auront une stœchiométrie naturellement riche en sélénium du type CuSe₂ ou CuSe. Dans le cas d'un déficit de sélénium, les phases seront pauvres en sélénium et de type Cu₂Se ou Cu_{2-x}Se. La formation de ces deux binaires sera d'autant plus favorisée qu'en cas de déficit en sélénium, la phase In₄Se₃ se décompose en In₂Se gazeux et des pertes en indium peuvent avoir lieu. Il est alors possible que ces pertes modifient considérablement la composition chimique de la couche en faisant varier le rapport

CGI. La couche devient alors riche en cuivre et cet excédent est stabilisé par la formation de binaires riche en cuivre.

Or il est reconnu que la diffusion du gallium est favorisée par la présence de lacunes de cuivre [156][169][170]. Ainsi la présence de phase Cu_{2-x}Se à basse température ne pourrait-elle pas favoriser cette diffusion ? Les lacunes cationiques des phases Cu_{2-x}Se pourraient en réalité jouer le rôle de véritable « moyen de transport » pour les atomes de gallium et par la suite en réagissant avec les binaires InSe , former une phase chalcopyrite CIGS avec un taux de gallium déjà conséquent. La sélénisation du précurseur se faisant du haut vers le bas de la couche, ce composé chalcopyrite se formerait en surface tout d'abord et contiendrait déjà une quantité non négligeable de gallium. Il en résulterait une véritable homogénéisation naturelle du gallium dans la couche qui expliquerait les différences obtenues par les deux procédés.

Des expériences sont en cours pour confirmer cette hypothèse mais les données obtenues jusqu'à présent semblent confirmer ce phénomène. En effet, qu'en présence de sodium les absorbeurs synthétisés à partir de précurseur contenant une couche de sélénium présentent une meilleure diffusion du gallium (*Chap4.2.5.3.*). Nous avons supposé que les défauts surfaciques engendrés par le dépôt de sodium permettaient une sélénisation plus rapide de l'arrière précurseur et donc que pour un même temps de procédé, l'interdiffusion entre les deux ternaires était améliorée. Cependant à lumière de l'hypothèse émise précédemment, une autre interprétation est possible. Le sodium permet entre autre de réguler l'approvisionnement en sélénium fourni au précurseur métallique en polymérisant les atomes de sélénium à la surface et il modifie ainsi la thermodynamique des réactions de formation. Ainsi quelle que soit la quantité de sélénium fournie, la formation du composé Cu_{2-x}Se est favorisée par rapport aux autres stœchiométries possibles [163]. Alors le transport des atomes de gallium est favorisé et une meilleure diffusion du gallium est possible par rapport à des échantillons sans ajout de sodium. De même, on avait constaté que l'utilisation de moins de sélénium lors d'un recuit de type 1 avait tendance à favoriser une diffusion du gallium. Grâce à cette hypothèse ce phénomène est lui aussi explicité.

Le composé Cu_{2-x}Se tient deux rôles bien distincts dans notre procédé : premièrement il permet d'améliorer la morphologie des absorbeurs formés avec de plus grosses cristallites et dans un deuxième temps il permet le transport d'atomes de gallium. Il en résulte une distribution plus homogène dans l'épaisseur de la couche.

2. Incorporation de sélénium dans un précurseur Cu/In/Ga électrodéposé

L'incorporation de sélénium dans un précurseur métallique est une opération réalisable de diverses manières. Alors que les réactions de formation sont très rapides pour un précurseur à base d'indium et de cuivre, elles sont ralenties par la présence d'impuretés telles que du sodium ou du gallium. Trois types de recuit ont fait l'objet d'études dans ce travail de thèse.

Le plus simple, qui est habituellement utilisé dans les procédés de fabrication à l'échelle d'un laboratoire, consiste à recuire le précurseur dans une enceinte fermée où du sélénium solide sous forme de granules ou de couches minces est présent. Ce type de recuit que nous avons nommé « type 1 » dans le manuscrit est adapté pour la réalisation de cellules sur des substrats de petites tailles. Au cours de nos études nous avons utilisé ce type de recuit dans le four 15x15 où nous avons pu étudier entre autres les

mécanismes de réactions qui rentrent en jeu lors de l'élaboration de couches d'absorbeur CIGS. Nous avons utilisé une couche de sélénium amorphe ou cristallisée suivant les modes de dépôt employés :

- par évaporation thermique : la couche déposée est amorphe et se cristallise vers 100°C lors du procédé de recuit,
- par transport de vapeurs (VTD) : dans ce cas, la couche est déjà cristallisée sous forme trigonale.

Expérimentalement, les couches de sélénium déposées par VTD ont permis d'obtenir des performances optoélectroniques plus élevées. Nous avons supposé que la cristallisation de la couche de sélénium amorphe déposée par évaporation thermique engendre des défauts sous forme de « cloques » et de décollements. De plus, on a remarqué que le dépôt par VTD diminue les pertes en sélénium lors du recuit sûrement dû à une meilleure adhésion de la couche au précurseur métallique. C'est pour ces raisons qu'il a été décidé par la suite d'utiliser des couches de sélénium déposées par VTD. Les pertes en sélénium lors de ce type de recuit ont été problématiques dès le début : le sélénium étant une espèce très volatile, il est assez difficile de confiner ses vapeurs qui ont tendance à se condenser sur toutes les parties froides rencontrées ou à s'échapper des enceintes réactionnelles. Nous avons modifié les modes opératoires et utilisé des parois chaudes en graphite et un meilleur confinement avec des espaces libres entre la surface du précurseur et les parois réduit. Finalement la sélénisation d'échantillons de taille 15x15 cm² s'est avérée satisfaisante avec des rendements de conversion de l'ordre de 11-13%. Malheureusement l'utilisation industrielle de ce procédé n'est pas viable en raison de temps de recuit très longs et de problèmes d'inhomogénéité.

Généralement les procédés industriels de sélénisation développés, de « type 2 », permettent un approvisionnement en sélénium durant le procédé. Ils permettent le recuit rapide sous atmosphère sélénium de précurseurs et l'obtention de couches d'absorbeur qui présentent en général une ségrégation du gallium vers l'arrière de la couche.

Le troisième et dernier type de recuit est celui que nous avons optimisé à travers divers les plans d'expérience. Ce procédé dit de « type 3 » combine l'utilisation d'une couche de sélénium déposée avant l'opération de traitement thermique et l'injection de vapeurs pendant le recuit. Son intérêt réside dans le fait que l'utilisation d'un déficit de sélénium à basse température permet une meilleure diffusion du gallium dans la couche par rapport à un recuit de type 2. L'injection de sélénium à plus haute température permet d'éviter les pertes excessives de matériau en garantissant une réaction sous excès de sélénium en fin de procédé.

L'utilisation ou non d'un excès de sélénium durant le procédé de recuit influence la sélénisation du précurseur de trois façons :

- Pertes de matière : l'utilisation d'un excès de sélénium lors du recuit permet de limiter les pertes de matière et notamment les pertes d'indium. En effet lorsqu'un déficit de sélénium est présent, les binaires In_4Se_3 peuvent se décomposer en binaires gazeux In_2Se qui ne participent plus à la réaction de formation du CIGS. Pour s'affranchir de ce problème, un excès de sélénium est habituellement utilisé ou des profils thermiques sont employés en évitant la gamme de température comprise entre 200 et 400°C qui favorise la formation de binaires In_4Se_3 . Ces pertes ont le plus souvent lieu lors de l'utilisation de recuit de type 1 où l'approvisionnement en sélénium est très fluctuant. En revanche dans des recuits de type 2, ce problème est limité. La couche de sélénium utilisée dans les recuits de type 3 peut engendrer des pertes à basse température mais elles sont vite limitées par l'injection de vapeurs à plus haute température.

- Chemins réactionnels : l'utilisation d'un déficit de sélénium à basse température dans un recuit de type 3 pourrait expliquer les différences de diffusion visibles par rapport à un recuit de type 2. Ce déficit entraînerait la formation de composé Cu_{2-x}Se présentant des lacunes cationiques. Celles-ci pourraient alors faire office de moyen de transport pour les atomes de gallium et faciliter la formation de composés CIGS avec des ségrégations en gallium moins prononcées.
- Formation d'une couche MoSe_2 : l'utilisation d'un excès de sélénium ou d'une durée de recuit plus longue favorise la formation d'une couche intermédiaire de MoSe_2 au niveau de l'interface de l'absorbeur avec la couche de molybdène. Cette couche, en quantité raisonnable, ne dégrade pas les performances optoélectroniques des dispositifs formés et permet même de les améliorer. Elle se forme à des températures supérieures à 400°C ce que nous avons pu confirmer expérimentalement sur la Figure 5-1. Les données tracées sont issues de l'étude des mécanismes réactionnels (voir **Chap3**) et représentent le ratio de l'intensité du pic DRX de la phase MoSe_2 (plan (110) $2\theta = 31.8^\circ$) et du pic DRX de la phase Mo (plan (100) $2\theta = 40.5^\circ$) des échantillons préparés à partir d'empilement Cu/In/Ga en fonction de la température de recuit. Bien que la formation de couche MoSe_2 soit très limitée en raison de temps de recuit courts (2 min), on constate néanmoins une quantité de plus en plus importante au fur et à mesure de l'élévation de la température. Les améliorations optoélectroniques ont pu être constatées expérimentalement avec le premier DOE où l'utilisation de couches plus fines a permis une meilleure diffusion du sélénium vers la couche de Mo résultant en une couche de MoSe_2 plus épaisse. L'épaisseur idéale dépend énormément de l'épaisseur de la couche de Mo employée en tant que contact arrière. D'après nos observations, nous estimons qu'une épaisseur environ égale à un tiers de celle de la couche de Mo est optimale. Par la suite, des V_{co} et des R_s plus élevés ont été systématiquement observés sur ces échantillons et sont visibles sur la Figure 5-2. Le rapport Se/CGI a été calculé à partir des mesures XRF et en supposant que l'incorporation de sélénium dans l'absorbeur est la même pour chaque échantillon, il permet de suivre indirectement la quantité de sélénium incorporée dans la couche de MoSe_2 .

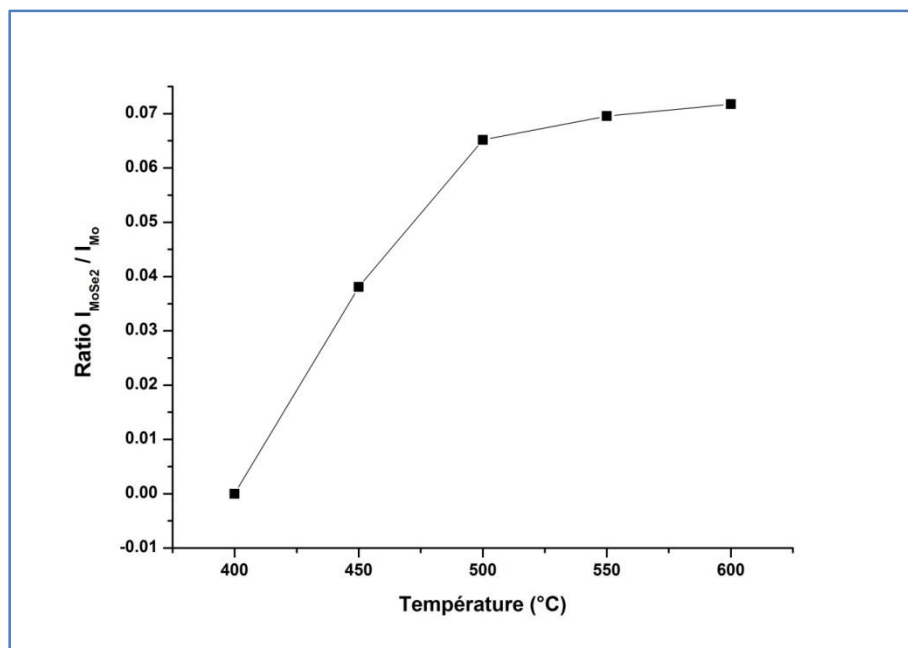


Figure 5-1: Evolution de la quantité de MoSe_2 détectée par DRX en fonction de la température de recuit utilisée.

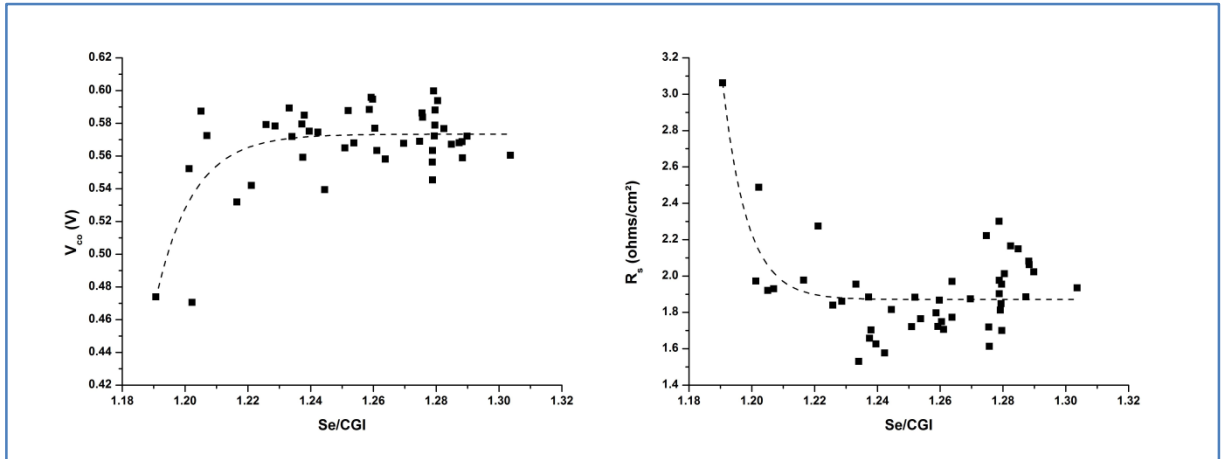


Figure 5-2: Evolution de la R_s et du V_{co} en fonction du rapport Se/CGI calculé par XRF.

Dans notre étude, l'influence du déficit de sélénium sur la qualité des couches formées s'est manifestée à travers le rapport entre les épaisseurs de la couche de sélénium et celle du précurseur. Ce rapport lorsqu'il est compris entre 0.5 et 1 permet une nette amélioration de la répartition du gallium dans la couche CIGS. Malheureusement cette diffusion entraîne souvent des défauts cristallographiques qui dégradent les gains obtenus. La Figure 5-3 présente l'évolution de la FWHM du mode de vibration de la phase CIGS (173 cm^{-1}) issue de l'analyse des spectres Raman des échantillons du DOE. On constate alors qu'effectivement une dégradation de la qualité cristalline (FWHM plus élevée) est visible lorsqu'une quantité de gallium importante est détectée en surface. Le rapport GGI présenté sur la Figure 5-3 a été calculé à partir de la position des pics des spectres Raman et correspond donc au taux de gallium détecté en surface de l'absorbeur. Nous avons remarqué lors du DOE que ce phénomène a été en partie contré par l'utilisation de températures de procédé un peu plus élevées.

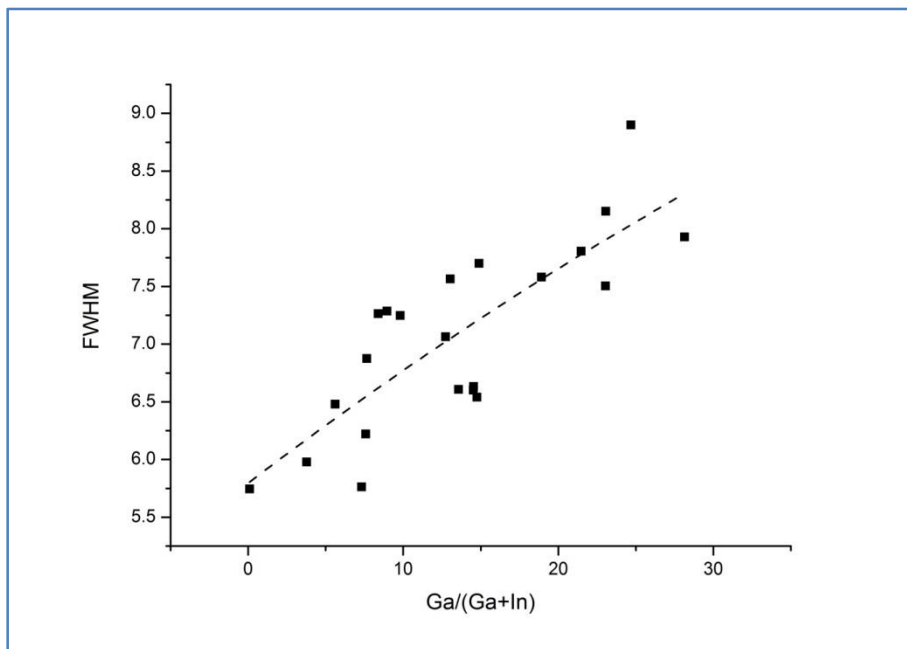


Figure 5-3: Evolution du FWHM du mode de vibration de la phase CIGS à 173 cm^{-1} en fonction de la quantité de gallium détecté en surface de la couche.

Nous avons parlé au **Chap2.2.3.5.** de l'importance de l'orientation préférentielle de la couche CIGS. Les échantillons caractérisés lors de l'optimisation de l'étape de sélénisation ont permis de confirmer ce lien entre orientation cristallographique et performances optoélectroniques. La Figure 5-4 présente l'orientation préférentielle des couches CIGS selon le plan (112) en fonction du rendement de conversion obtenu sur ces dispositifs.

Ces premiers résultats ont été obtenus à partir de cellules synthétisées dans les mêmes conditions de procédé. La tendance qui se dégage de ce graphique est claire, avec une nette amélioration des performances électroniques lorsque la couche devient de plus en plus orientée selon le plan (112). Bien entendu ces résultats n'expliquent pas à eux seuls les différences de performances entre toutes les cellules mais apportent des pistes intéressantes à étudier pour l'optimisation toujours plus fine du procédé de sélénisation. Nous n'avons pas pu établir de lien direct entre cette orientation préférentielle et un paramètre du procédé mais nous supposons que les propriétés de la couche de Mo ont un impact très important. De plus amples analyses sont en cours.

L'incorporation en sélénium est très facilement contrôlée par l'utilisation de température de recuit plus élevées ou des flux en sélénium plus importants. Ces paramètres étant très contraignants d'un point de vue économique, des compromis industriels doivent être trouvés. Un paramètre intéressant que nous avons étudié est l'épaisseur de précurseur utilisé : la sélénisation de la couche et du contact arrière peut être ralentie ou accélérée suivant l'épaisseur utilisée. En plus de permettre des économies de matière, ce paramètre est une voie d'optimisation très intéressante qui mérite d'être explorée plus en détails.

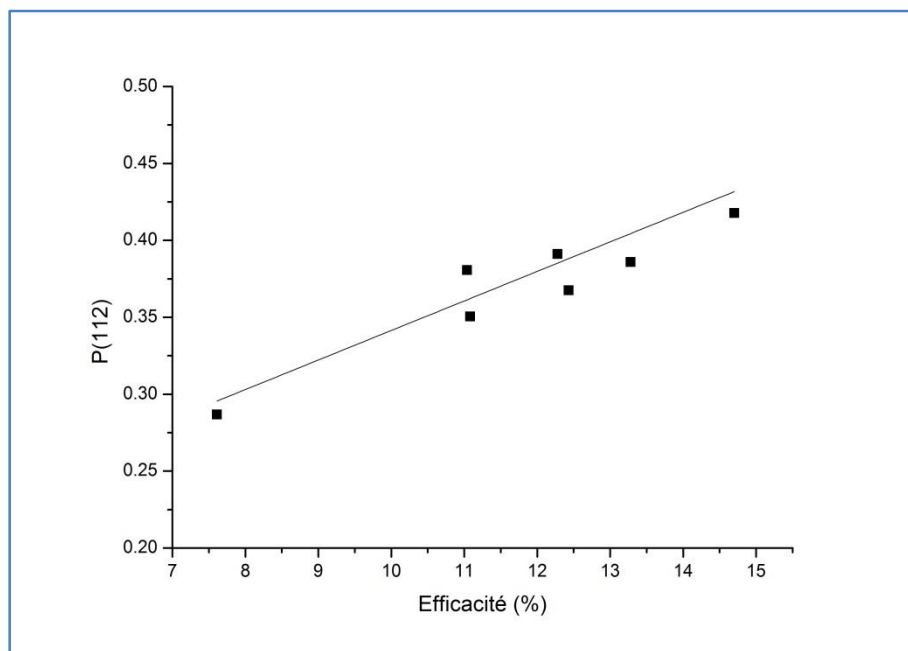


Figure 5-4: Orientation préférentielle de la couche CIGS selon le plan (112) en fonction des rendements de conversion.

Le procédé industriel retenu doit donc permettre à la fois une bonne sélénisation de l'absorbeur et une sélénisation raisonnable de la couche de molybdène. Le recuit de type 3 optimisé au travers de nos plans d'expérience s'inscrit dans cette optique avec une utilisation de couche de sélénium plus fine et des flux de sélénium plus faibles. D'après nos études, nous n'avons pas trouvé d'influence des rapports CGI et GGI sur l'incorporation du sélénium. Cependant l'utilisation d'un dépôt de sodium avant le recuit s'est avérée utile pour limiter les pertes en sélénium lors du recuit. Cette constatation effectuée lors de recuits sur le four 15x15 a été une raison pour lesquelles nous avons choisi de conserver ce dépôt de NaF lors de l'optimisation du recuit de type 3.

3. Effet du sodium

On a déjà évoqué l'effet du sodium dans la partie *Chap1.4.2.*. C'est une impureté qui diffuse naturellement à partir du substrat ou qui est rajoutée artificiellement lors du procédé par le dépôt de fines couches avant le procédé de recuit. Il est généralement admis que la présence de ses impuretés lors de l'élaboration de la couche CIGS a trois effets principaux :

- Une modification des chemins réactionnels avec la formation de binaires Cu-Se riches en cuivre favorisée,
- Des grains de CIGS plus gros en présence de sodium et des ségrégations en gallium plus importantes,
- Une modification des propriétés optoélectroniques de l'absorbeur.

Dans nos études, l'ajout de sodium s'est effectué via le dépôt avant recuit d'une fine couche de NaF. Ce dépôt a été réalisé par spray au-dessus de la couche de précurseur métallique. Les premiers essais ont été effectués sur le four 15x15 et ont permis de mettre en évidence plusieurs effets intéressants :

- Une diminution des pertes en sélénium : l'ajout de sodium permet de lier facilement des atomes de sélénium à la surface de la couche de précurseur en formant des composés de type $\text{Na}_2(\text{Se})_x$. La couche de sélénium qui a tendance à très vite s'évaporer est alors plus facilement incorporée dans le précurseur.
- Une formation de MoSe_2 réduite : en raison de cette régulation en sélénium, la sélénisation de la couche de molybdène est ralentie.
- Une meilleure diffusion du gallium dans la couche de CIGS : ce phénomène contraire à la littérature est expliqué par l'hypothèse avancée au paragraphe 1. Le sodium favorisant la formation de binaire Cu_2Se pourrait faciliter le transport des atomes de gallium.
- Une cristallisation de la couche CIGS dégradée en présence de sodium avec des largeurs à mi-hauteur des pics de DRX et de Raman plus élevées par rapport à des échantillons sans dépôt de sodium.

Ces constatations nous ont poussés à étudier plus en détails l'effet du sodium dans notre procédé à travers l'optimisation de l'étape de sélénisation du recuit de type 3. Des échantillons avec deux dépôts différents ont été préparés ainsi que des échantillons de références sans ajout de NaF. Les résultats de nos modèles ont été inattendus avec des effets globaux négatifs du paramètre Na sur les réponses V_{co} et R_{sh} . Les analyses MEB présentées au *Chap4.2.5.2.* ont mis en évidence des défauts surfaciques engendrés par le dépôt de la couche de NaF.

Par la suite, nous avons tenté d'améliorer l'incorporation de ce dépôt de sodium en rajoutant une étape de recuit atmosphérique à basse température après le dépôt. Des recuits à 200°C ont été testés pendant 15 à 120 min et une amélioration significative de l'état de surface a été notée comme illustrée sur la Figure 5-5.

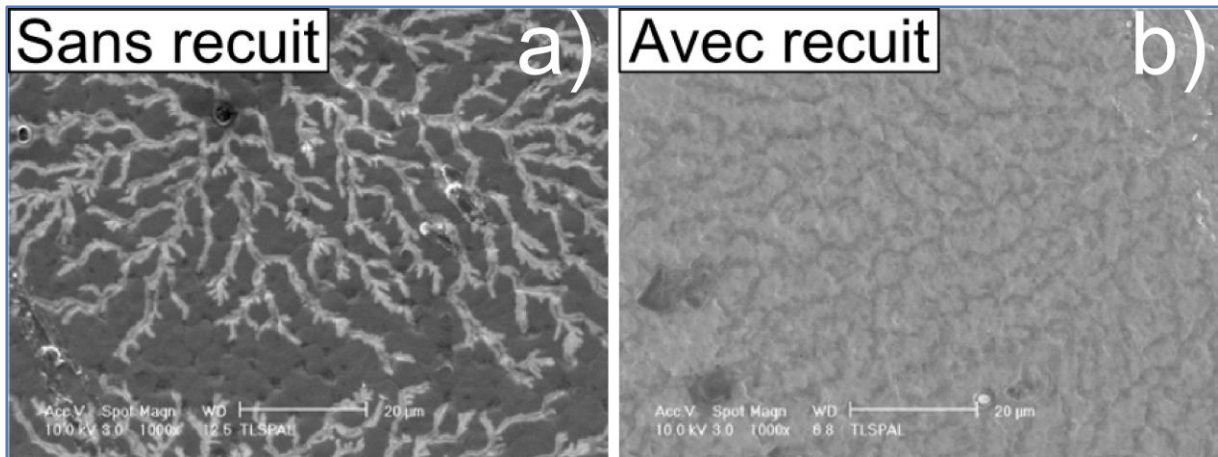


Figure 5-5: Photographie MEB du dépôt NaF sur le précurseur électrodéposé standard (a) et après un recuit à 200°C pendant 1h (b).

Nous avons déterminé la quantité de sodium présente dans la couche grâce à une quantification des analyses GDOES. Les résultats présentés sur la Figure 5-6 démontrent que le recuit à basse température permet d’incorporer une partie de NaF déposé et d’éliminer l’excès. Une prolongation de ce recuit ne diminue pas la quantité, démontrant une bonne incorporation dans la couche du précurseur.

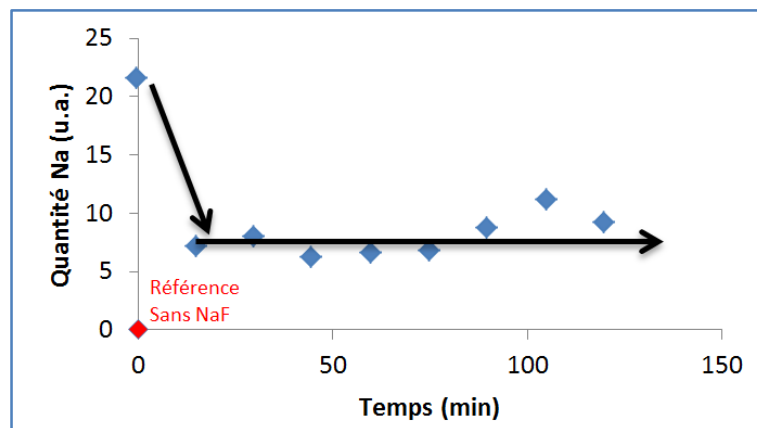


Figure 5-6: Quantité de sodium dans les échantillons en fonction de la durée du recuit basse température effectué.

Finalement, une amélioration du V_{co} de 30 mV a été possible par rapport aux échantillons standards mais cette amélioration s’est accompagnée d’une perte en J_{cc} ne permettant pas de gain conséquent en rendement de conversion comme on peut le remarquer sur le Tableau 5-1. Cette perte est à priori causée par la présence de petits défauts à la surface de la couche de CIGS et rend la jonction entre le CIGS et le CdS moins performante.

	η (%)	V_{co} (V)	J_{cc} (mA)	FF (%)	R_s (Ω/cm^2)	R_{sh} (Ω/cm^2)
Standard	12,8	0,56	37,4	71,3	6,2	1503
Avec Na	12,7	0,59	36,6	70,1	6,8	1467

Tableau 5-1: Performances optoélectroniques de dispositifs préparés avec et sans ajout d'un dépôt de NaF.

L’ajout de sodium n’a pas été utilisé par la suite dans l’étude de l’incorporation soufre car nous voulions nous affranchir autant que possible de tout défaut surfacique. Les performances optoélectroniques globales obtenues étant sensiblement semblables à celles obtenues sans ajout de sodium, nous n’avons pas poursuivi cette étude par la suite.

4. Incorporation de soufre dans une couche $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ synthétisée à partir d'un précurseur électrodéposé

Après avoir étudié l'incorporation de sélénium dans le précurseur électrodéposé, le développement de notre procédé s'est poursuivi avec l'incorporation de soufre en surface de nos couches CIGS. Le but est de modifier le profil de gap optique dans la couche d'absorbeur en formant des phase $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ en surface possédant des gaps optiques supérieurs à 1.4 eV et ainsi d'obtenir des V_{co} plus élevés.

Expérimentalement, nous avons pu vérifier une large augmentation du paramètre V_{co} lorsqu'une substitution du sélénium par des atomes de soufre s'effectue comme illustré sur la Figure 5-7. Les données sont issues des analyses GDOES et des mesures IV des échantillons du plan d'expérience d'optimisation de l'incorporation soufre.

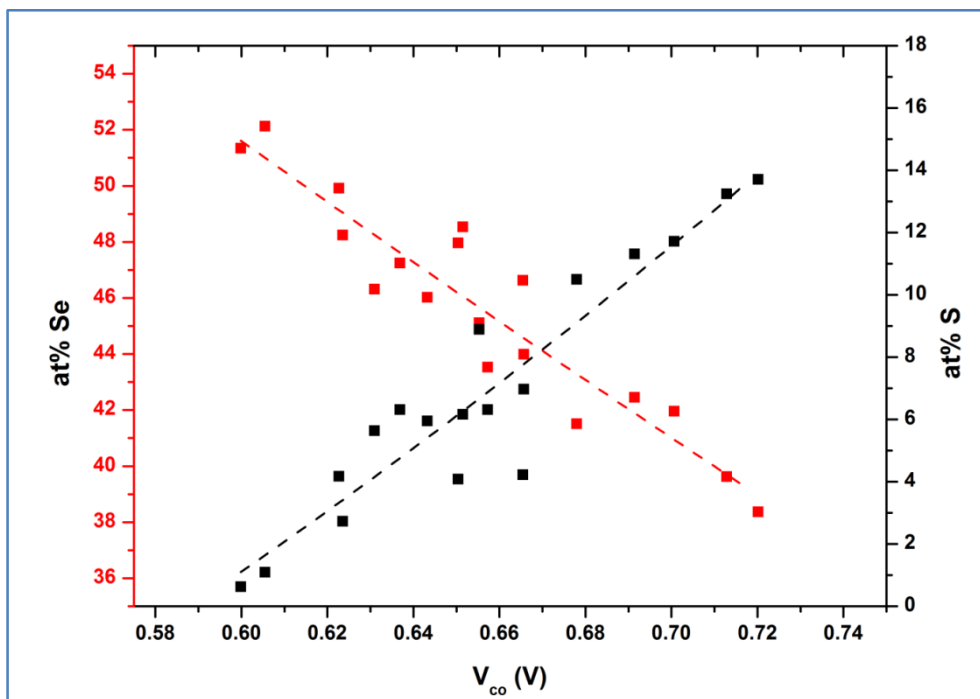


Figure 5-7: Evolution du V_{co} en fonction de la quantité de sélénium et de soufre détectée par analyse GDOES de la couche d'absorbeur.

Malheureusement, cette amélioration de V_{co} s'est souvent accompagnée d'une diminution du paramètre J_{cc} . Une telle diminution était attendue et avait déjà été constatée lors de l'optimisation de l'étape de sélénisation. Cependant cette fois-ci, elle s'est souvent accompagnée de dégradations de R_s traduisant des dégradations du contact arrière. Les analyses MEB en coupe de la Figure 5-8 ont mis en évidence ces dégradations avec la formation de fines couches formées de petits grains et de décollements mais aussi des formations de couches $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ plus épaisses.

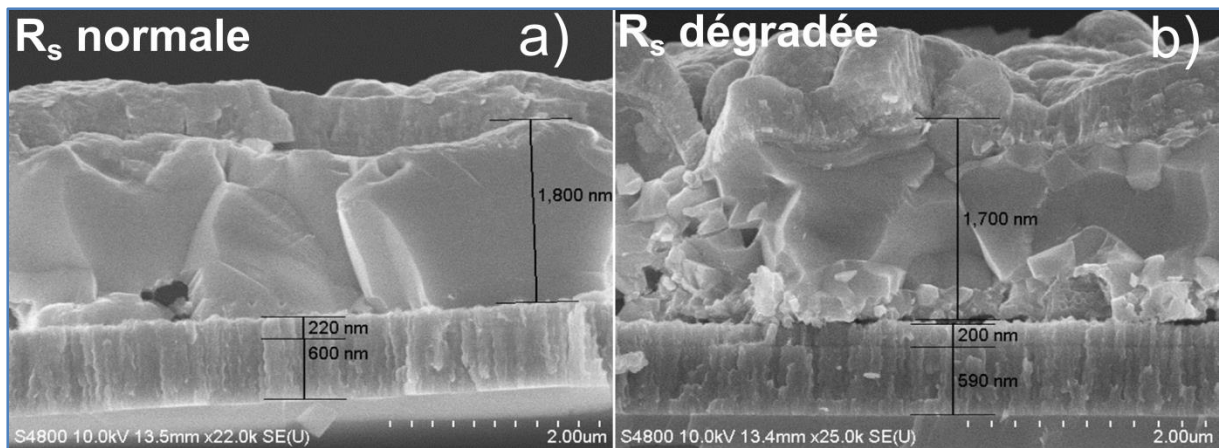


Figure 5-8: Photographies MEB en coupe d'absorbeur Cu(In,Ga)(S,Se)_2 avec des résistances série standard (a) et dégradée (b).

Les analyses par spectroscopie Raman des cellules présentant des R_s dégradées ont permis de mettre en évidence la formation d'espèces ternaires pauvres en cuivre de type $\text{CuIn}_3(\text{S,Se})_5$ ou $\text{CuIn}_5(\text{S,Se})_8$. Ces composés qui se forment le plus souvent à cause de ratio pauvre en cuivre ont été retrouvés le plus souvent à l'interface entre la couche d'absorbeur et la couche de molybdène. Cette constatation a permis de déterminer le rôle important que joue le ratio CGI dans notre procédé de sulfuration de précurseur électrodéposé. Alors que dans le cas la sélénisation du précurseur un ratio inférieur à 0.9 avant recuit améliore les performances (voir **Chap3.3.**), il semble en revanche être un paramètre critique lors de la sulfuration du précurseur. La Figure 5-9 présente les analyses Raman effectuées sur des absorbeurs Cu(In,Ga)(S,Se)_2 avec des ratios CGI différents. On observe une sulfuration plus avancée des absorbeurs présentant des ratios inférieurs à 0.95 avec une forte présence de phase CuInS_2 (mode à 290 cm^{-1}) et CuIn_3Se_5 (360 cm^{-1}). La présence de ces phases pauvres en cuivre induisent de nombreux problèmes au sein des couches synthétisées avec une dégradation de la morphologie et des résistances série et la destruction de la jonction *pn*. Le ratio CGI est donc un paramètre très important à contrôler pour éviter des incorporations excessives de soufre. Il doit être préférentiellement dans la gamme [0.95-1] après recuit.

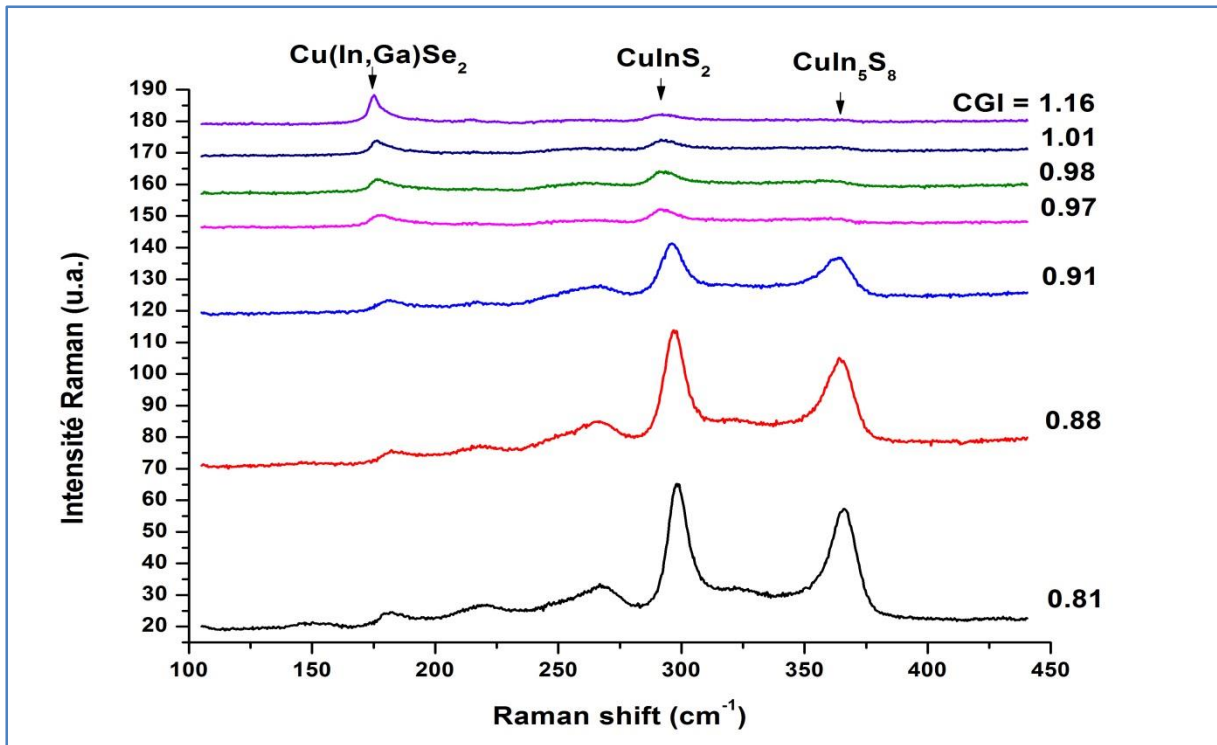


Figure 5-9: Spectres Raman d'absorbateurs $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ en fonction de leur ratio CGI.

Alors que la Figure 5-7 montre un lien très important entre l'état d'avancement de la sélénisation du précurseur et le taux de soufre incorporé, il a été difficile de relier expérimentalement cette incorporation à un paramètre du procédé de sélénisation. Un des objectifs de l'utilisation d'une couche de sélénium d'épaisseur différente était d'exercer un contrôle indirect sur l'incorporation du soufre dans la couche. Cependant, l'injection de sélénium pendant le recuit a permis une sélénisation plus ou moins homogène des échantillons. Les variations d'incorporation de soufre alors détectées ont été principalement dues à des variations des paramètres de l'étape de sulfuration.

Bien entendu, l'incorporation soufre peut être facilement contrôlée par des temps de sulfuration et des flux de soufre réduits mais ces modifications engendrent des pertes en V_{co} importantes. Les résultats du DOE sur la sulfuration ont apporté des pistes pour réguler indirectement cette incorporation en utilisant des précurseurs et des couches de sélénium évaporées plus épaisses tout en maintenant des V_{co} élevées. Ces couches permettent alors de ralentir la diffusion du soufre vers l'arrière de la couche et de préserver un bon contact avec la couche de molybdène. Le soufre se retrouvant préférentiellement en surface participe ainsi à la formation d'un profil de gap optique en « v » et l'obtention de meilleures performances optoélectroniques. La Figure 5-10 illustre ces résultats avec une amélioration de l'efficacité des dispositifs fabriqués, une diminution de la R_s et le maintien d'un V_{co} supérieur à 0.60 V.

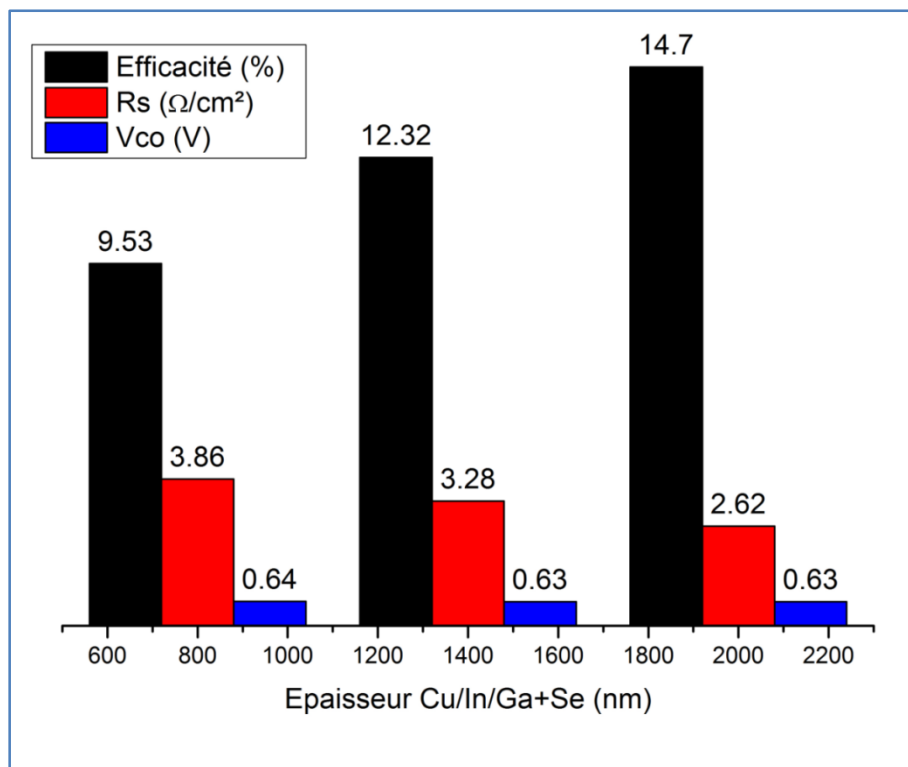


Figure 5-10: Evolution de l'efficacité, de la R_s et du V_{co} en fonction de l'épaisseur d'empilement utilisé.

5. Conclusion

La mise en place d'un procédé de recuit industriel de précurseur métallique électrodéposé passe finalement par de nombreux compromis. L'incorporation en sélénium et en soufre doit être suffisante pour éviter la formation de défauts morphologiques mais contrôlée pour éviter la dégradation du contact arrière avec la couche de molybdène. L'incorporation en gallium est quant à elle une problématique récurrente qui doit être améliorée et homogénéisée dans toute la couche tout en assurant une bonne cristallinité de la couche. Le dépôt de sodium par spray utilisé dans ce travail a permis d'étudier l'effet de cette impureté sur les mécanismes de formation mais il ne s'est pas avéré nécessaire pour l'obtention de hautes performances, les défauts surfaciques engendrés par le dépôt étant problématiques.

Les discussions précédentes présentent certaines optimisations et améliorations possibles du procédé afin de contrôler ces problématiques facilement. L'utilisation de couches de précurseurs et de sélénium plus ou moins épaisses influe non seulement sur la diffusion du gallium dans la couche formée mais aussi sur la protection du contact arrière de la couche. Les incorporations en sélénium et en soufre sont facilement gérées en variant les flux et les temps de procédé alors que de manière générale, une amélioration cristallographique est obtenue via des températures de procédé plus élevées (il faut cependant faire attention à la planéité des substrats).

Les dispositifs obtenus au début de ce travail de thèse présentaient des rendements de conversion de 5 à 6% sur des substrats de 15x15 cm². Au bout de ces trois années de recherche, les couches d'absorbeurs obtenues ont permis d'atteindre des performances de l'ordre de 13% sur des substrats 30x60 cm². La

mise en place de nouveaux équipements, une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et une optimisation fine du procédé de recuit ont été les clés de ces avancées technologiques.

Conclusion générale et perspectives

La réalisation de dispositifs photovoltaïques en couches minces issus de la filière CIGS est un procédé comprenant une succession d'étapes, chacune ayant un potentiel impact sur les performances définitives des cellules. Le travail de thèse présenté ici a eu pour objectif d'étudier et d'optimiser une étape bien spécifique, celle du recuit sous atmosphère réactive d'un précurseur électrodéposé pour la conception d'absorbeur CIGS. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont permis de répondre à des attentes à la fois d'un point de vue industriel et aussi académique.

Le travail bibliographique sur la technologie photovoltaïque en général et sur ses différentes filières, a permis d'établir les fondations sur lesquelles s'est appuyé le reste de nos études. A l'issue de ce premier chapitre, nous avons pu appréhender la complexité que représente la fabrication d'une cellule solaire et observer les spécificités de la filière CIGS. Cette technologie se différencie en particulier des cellules solaires plus classiques à base de silicium par sa structure et les propriétés optiques et électriques de chacune des couches la composant. La large variété des modes de fabrication de chaque couche rend cette filière très riche mais aussi très dépendante des procédés et conditions expérimentales utilisés. Suite à ce constat, une présentation du procédé de fabrication industriel étudié et de ses spécificités a été réalisée à travers un deuxième chapitre. Les équipements et les différentes sous étapes utilisées ont fait l'objet de description détaillée et ont permis de mettre en évidence des axes de réflexion pour la suite de nos travaux. Ce chapitre a aussi été l'occasion d'établir les références sur lesquelles se sont appuyées nos études à savoir les propriétés optiques et électriques des cellules à base de CIGS.

Le début de notre démarche scientifique s'est effectuée à travers l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'élaboration de couches à base de CIGS. Le référencement et la compréhension des réactions de formation se déroulant lors de la mise en contact de couches électrodéposées avec une atmosphère à base de sélénium ou de soufre se sont très vite avérés nécessaires pour la poursuite de nos travaux. Après un état de l'art des principaux phénomènes répertoriés dans les autres modes de fabrication d'absorbeur CIGS, nous avons recuit dans une atmosphère sélénisante trois empilements distincts : Cu-In, Cu-Ga et Cu-In-Ga. Pour chaque cas, trois étapes ont été observées avec en premier lieu la formation de vapeurs de sélénium dès 221°C et une homogénéisation du précurseur métallique avec la formation de phases ternaires $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_4$. Puis la formation de binaires sélénides a lieu et finalement la réaction de ces binaires entre eux permet la formation des phases ternaires et quaternaires. Un ralentissement de ces mécanismes a été mis en évidence lors de l'ajout de gallium dans le précurseur ainsi qu'une perte excessive de matière lorsqu'un déficit de sélénium est présent dans l'enceinte réactionnelle. La phase Cu_{2-x}Se s'est avérée essentielle pour l'obtention de couche d'absorbeur homogène à larges grains. Alors qu'il a été impossible de s'affranchir de la ségrégation du gallium lors du recuit, nous avons réalisé une homogénéisation de la couche complète grâce à des recuits, non industriels, d'une heure à haute température.

Par la suite, nous avons transféré ces acquis au procédé de recuit de la ligne pilote (60x120 cm²). Un recuit innovant a été proposé et développé tout au long de ce travail de thèse en parallèle du procédé de recuit habituellement utilisé par l'entreprise. Contrairement à ce dernier, il permet la formation rapide de couches CIGS homogène. Son optimisation s'est effectuée à travers des plans d'expériences où l'impact de certains paramètres de procédé critiques a été étudié. Les effets directs mais aussi les interactions secondaires entre les paramètres ont été modélisées empiriquement. Ce type d'expérience a été l'occasion d'établir un lien très fort entre les paramètres de procédé, les caractéristiques de la couche synthétisée et les performances optoélectroniques des dispositifs ainsi fabriqués. Il s'est avéré que la quantité de matière utilisée lors du recuit impacte énormément la composition chimique des couches synthétisées et donc les performances optoélectroniques. Le rapport entre l'épaisseur de la couche de sélénium et l'épaisseur du précurseur s'est en effet révélé comme étant un moyen simple et efficace de contrôler la diffusion du gallium dans notre procédé. D'autre part, la réduction générale de l'épaisseur de précurseur, la diminution des flux de sélénium lors du procédé ainsi que l'utilisation de températures de recuit élevées ont amélioré les performances optoélectroniques des couches synthétisées. L'optimisation du procédé a permis d'obtenir un gain global de 1.5 à 2% sur les rendements de conversion et l'a rendu compétitif avec le procédé standard (12-12.5%).

La recherche de performances optoélectroniques toujours plus élevées nous a poussé logiquement à étudier la sulfuration partielle des couches CIGS afin d'obtenir un gap optique élevé en surface. Cet ajout a permis d'améliorer grandement les performances optoélectroniques des dispositifs photovoltaïques à travers des tensions en circuit ouvert supérieures à 0.6V. L'optimisation de cette nouvelle étape a été l'occasion de confirmer les résultats des premiers plans d'expérience mais aussi d'observer comment contrôler directement ou indirectement cette incorporation de soufre. En effet, une sulfuration prolongée conduit à une substitution excessive des atomes de sélénium par des atomes de soufre et à la formation d'une phase CuInS₂ majoritaire. Il en résulte certes une tension en circuit ouvert élevée mais un courant de court-circuit et un facteur de forme dégradés. Nous avons également constaté une dégradation rapide de l'interface entre la couche CIGS et la couche de molybdène lors d'une incorporation trop rapide. Les modélisations et caractérisation des couches ont permis de lister diverses méthodes pour gérer cette incorporation soit en utilisant des quantités de matières plus importantes soit en contrôlant efficacement les paramètres de sulfuration ou encore en utilisant des couches de composition chimique bien précise. Au final ce procédé a permis d'augmenter les performances maximales des dispositifs de 2% environ sur des substrats de taille 30x60 cm² et des rendements de conversion maximum de l'ordre de 14.5% ont été obtenus.

Des hypothèses permettant d'expliquer la diffusion ou non du gallium lors de l'élaboration de couches CIGS ont été présentées dans la dernière partie de ce manuscrit, avec notamment le fait que la phase Cu_{2-x}Se à basse température pourrait améliorer l'homogénéisation finale de la couche. Les effets de l'ajout de sodium dans notre procédé de recuit ont aussi été résumés : les pertes en sélénium lors du procédé ont été réduites, la formation d'une couche de MoSe₂ plus fine a été observée ainsi qu'une dégradation de la qualité cristalline et un effet sur la diffusion du gallium. L'incorporation de ce dépôt a été améliorée par traitement thermique tout en diminuant la présence de défauts surfaciques. Malgré tout, l'ajout de sodium à notre procédé n'a pas amélioré de façon notable les performances optoélectroniques. L'étude de l'étape de sélénisation a démontré que ses propriétés telles que la quantité de sélénium mise en jeu, impactent énormément la qualité des couches synthétisées avec en particulier des pertes de matière plus ou moins importantes et des résistances série et de court-circuit dégradées si celle-ci n'est pas suffisante. Un compromis est souvent nécessaire car un excès de sélénium ralentit la diffusion du gallium et engendre une formation trop importante d'une couche de MoSe₂.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont intimement liés au développement industriel de l'entreprise Nexcis. Tout au long de ces trois années, nous avons tissé un lien entre le monde académique et le monde industriel en tentant d'expliquer les phénomènes et problématiques apparaissant sur le procédé via des mécanismes réactionnels et des modélisations. A l'heure actuelle le procédé développé dans cette thèse est loin d'avoir atteint son plein potentiel. En effet, de nombreuses améliorations sont encore possibles :

- une meilleure diffusion du gallium tout en conservant une cristallographie de qualité. Des expériences sont en cours pour confirmer le rôle de la phase Cu_{2-x}Se dans cette problématique. Si l'hypothèse est confirmée, l'utilisation d'un déficit de sélénium à basse température puis d'un excès de sélénium par la suite devrait permettre d'obtenir des couches CIGS homogène avec une bonne cristallinité,
- une amélioration du dépôt sodium afin d'éviter tout défauts surfaciques et profiter de l'effet de cette impureté lors de la croissance de la couche,
- un meilleur contrôle de l'incorporation du soufre en surface de la couche de CIGS tout en évitant une sulfuration excessive de l'interface avec la couche de molybdène,
- une sélénisation et une sulfuration de plus en plus homogène sur des substrats de plus en plus grands ($60 \times 120 \text{ cm}^2$).

Bien que le procédé étudié dans ce manuscrit ne corresponde pas tout à fait au procédé standard développé par l'entreprise Nexcis, les résultats obtenus lors de nos études ont été transférés et utilisés pour une amélioration globale du procédé de fabrication dans une optique de maximisation des performances optoélectroniques.

Bibliographie

- [1] B. Ki-moon, “Secretary-General’s video message on launch of IPCC Working Group I Report,” *UN Secretary-General latest statements*, 2013. [Online]. Available: <http://www.un.org/sg/statements/index.asp?nid=7152>.
- [2] IPCC press release, “The IPCC’s fifth assessment report (AR5),” Stockholm, 2013.
- [3] International Energy Agency, “Key world energy statistics,” *iea.org*, 2012.
- [4] N. Lewis, “Powering the planet,” *Mrs Bull.*, vol. 32, no. October, 2007.
- [5] A. Ricaud, “Modules photovoltaïques: Filières technologiques,” *Tech. l’ingénieur. Génie électrique*, vol. 33, 2005.
- [6] A. Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires,” *Comptes Rendus des Séances Hebd.*, vol. 9, pp. 561–567, 1839.
- [7] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [8] T. Kirchartz, K. Seino, J.-M. Wagner, U. Rau, and F. Bechstedt, “Efficiency limits of Si/SiO₂ quantum well solar cells from first-principles calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 10, p. 104511, 2009.
- [9] K. D. Smith, H. K. Gummel, J. D. Bode, D. B. Cutriss, R. J. Nielsen, and W. Rosenzweig, “The Solar Cells and Their Mounting,” *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 42, no. 4, pp. 1765–1816, 1963.
- [10] L. Protin and S. Astier, “Convertisseurs photovoltaïques,” *Tech. l’ingénieur*, pp. 1–19.
- [11] ASTM Standard E490-00a, “Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables,” *ASTM Int.*, 2006.
- [12] ASTM Standard G173-03, “Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances at Air Mass 1.5: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface,” 2012.
- [13] Standard IEC 60904-3, “Measurement Principles for Terrestrial PV Solar Devices with Reference Spectral Irradiance Data,” *Int. Electrochem. Comm.*, 2008.
- [14] C. A. Gueymard, D. Myers, and K. Emery, “Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing,” *Sol. Energy*, vol. 73, no. 6, pp. 443–467, Dec. 2002.
- [15] T. Tibermacine and A. Merazga, “Caractérisation optique et électronique des semiconducteurs amorphes par la technique de photocourant constant en regime continu (DC-CPM),” *Courr. du Savoir*, vol. 10, pp. 65–72, 2010.
- [16] A. Barnett and A. Rothwarf, “Thin-film solar cells: A unified analysis of their potential,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-27, no. 4, 1980.

- [17] I. Repins, S. Glynn, J. Duenow, T. J. Coutts, W. K. Metzger, and M. A. Contreras, "Required material properties for high-efficiency CIGS modules," in *SPIE Solar Energy + Technology Conference*, 2009, no. July, p. 74090M.
- [18] A. Čampa, J. Krč, J. Malmström, M. Edoff, F. Smole, and M. Topič, "The potential of textured front ZnO and flat TCO/metal back contact to improve optical absorption in thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5968–5972, May 2007.
- [19] M. Nishitani, T. Negami, N. Kohara, and T. Wada, "Analysis of transient photocurrents in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 7, p. 3572, 1997.
- [20] W. K. Metzger, I. L. Repins, and M. A. Contreras, "Long lifetimes in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 2, p. 022110, 2008.
- [21] R. Brendel, "A novel process for ultrathin monocrystalline silicon solar cells on glass," in *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1997, no. July, pp. 1354–1358.
- [22] F. Lindholm, "Application of the superposition principle to solar-cell analysis," *Electron Devices, IEEE ...*, no. 3, pp. 165–171, 1979.
- [23] J. R. Sites, J. E. Granata, and J. F. Hiltner, "Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 55, no. 1–2, pp. 43–50, Jul. 1998.
- [24] U. Rau, A. Jasenek, H. . Schock, F. Engelhardt, and T. Meyer, "Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 298–302, Feb. 2000.
- [25] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 527–532, 2000.
- [26] A. Luque, "Handbook of photovoltaic science and engineering," 2010.
- [27] M. A. Green, "The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 17, no. 3, pp. 183–189, May 2009.
- [28] Sunpower, "Sunpower établit un nouveau record mondial en termes de rendement," 2011. [Online]. Available: www.sunpower.fr/about/newsroom/press-releases/?reIID=70462. [Accessed: 22-Jan-2014].
- [29] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 42)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 21, no. 5, pp. 827–837, Aug. 2013.
- [30] Mark Osborne, "NREL verifies First Solar's 16.1% total area module efficiency record leap," *pv-tech.org*, 2013.
- [31] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %," *Library (Lond.)*, pp. 3–6, 2011.
- [32] A. Luque and A. Martí, "Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 26, pp. 5014–5017, Jun. 1997.

- [33] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, "Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. No. 25, pp. L638–L640, Jun. 2006.
- [34] F. Kessler and D. Rudmann, "Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 685–695, Dec. 2004.
- [35] M. Bodegård, K. Granath, L. Stolt, and A. Rockett, "The behaviour of Na implanted into Mo thin films during annealing," *Sol. energy Mater. ...*, vol. 58, pp. 199–208, 1999.
- [36] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wächter, and M. Powalla, "Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 392–397, May 2003.
- [37] J. Palm, V. Probst, A. Brummer, W. Stetter, R. Tölle, T. P. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, B. Freienstein, F. H. Karg, R. Toelle, and O. Hernández, "CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 514–522, May 2003.
- [38] S. Ishizuka, A. Yamada, M. M. Islam, H. Shibata, P. Fons, T. Sakurai, K. Akimoto, and S. Niki, "Na-induced variations in the structural, optical, and electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 3, p. 034908, 2009.
- [39] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.-J. Haug, H. Zogg, and A. N. Tiwari, "Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 37–40, May 2003.
- [40] C. Persson and A. Zunger, "Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂: The Existence of a Hole Barrier," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 26, p. 266401, Dec. 2003.
- [41] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, "Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 10, p. 7214, 1999.
- [42] B. M. Keyes, F. Hasoon, P. Dippo, a. Balcioglu, and F. Abulfotuh, "Influence of Na on the electro-optical properties of Cu(In,Ga)Se₂," *Conf. Rec. Twenty Sixth IEEE Photovolt. Spec. Conf. - 1997*, pp. 479–482, 1997.
- [43] F. Kessler, D. Herrmann, and M. Powalla, "Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 491–498, Jun. 2005.
- [44] R. Birkmire, E. Eser, S. Fields, and W. Shafarman, "Cu(InGa)Se₂ solar cells on a flexible polymer web," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 13, no. 2, pp. 141–148, Mar. 2005.
- [45] B. M. Başol, V. K. Kapur, C. R. Leidholm, A. Halani, and K. Gledhill, "Flexible and light weight copper indium diselenide solar cells on polyimide substrates," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 43, no. 1, pp. 93–98, Aug. 1996.
- [46] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, "Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 387–391, May 2003.
- [47] K. Aryal, H. Khatri, R. W. Collins, and S. Marsillac, "In Situ and Ex Situ Studies of Molybdenum Thin Films Deposited by rf and dc Magnetron Sputtering as a Back Contact for CIGS Solar Cells," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012.

- [48] T. J. Vink, M. A. J. Somers, J. L. C. Daams, and A. G. Dirks, "Stress, strain, and microstructure of sputter-deposited Mo thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 8, p. 4301, 1991.
- [49] D. Abouras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kalin, F. Kurdesau, A. Tiwari, and M. Dobeli, "Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se based solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 433–438, Jun. 2005.
- [50] N. Kohara, S. Nishiwaki, and Y. Hashimoto, "Electrical properties of the Cu (In, Ga) Se₂/MoSe₂/Mo structure," *Sol. energy Mater.*, vol. 67, pp. 3–4, 2001.
- [51] S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami, and T. Wada, "MoSe₂ layer formation at Cu(In,Ga)Se₂/Mo Interfaces in High Efficiency Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. Part 2, No. 1A/B, pp. L71–L73, Jan. 1998.
- [52] D. Abou-Ras, D. Mukherji, G. Kostorz, D. Brémaud, M. Kälin, D. Rudmann, M. Döbeli, and A. N. Tiwari, "Dependence of the MoSe₂ Formation on the Mo Orientation and the Na Concentration for Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells," *MRS Proc.*, vol. 865, p. F8.1, Feb. 2011.
- [53] J. H. Yoon, K. H. Yoon, J. K. Kim, W. M. Kim, J. K. Park, T. S. Lee, Y. J. Baik, T. Y. Seong, and J. Jeong, "Effect of the Mo back contact microstructure on the preferred orientation of CIGS thin films," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, pp. 002443–002447.
- [54] T. Wada, "Microstructural characterization of high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 49, no. 1–4, pp. 249–260, Dec. 1997.
- [55] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, "Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 21, pp. 4059–4062, May 1997.
- [56] T. Godecke, T. Haalboom, and F. Ernst, "Phase equilibria of Cu-In-SeI. Stable states and nonequilibrium states of the In₂Se₃-Cu₂Se subsystem," *Zeitschrift Fur Met.*, vol. 91, no. 8, pp. 622–634, 2000.
- [57] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, and D. Cahen, "Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In, Ga)Se₂," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 2, pp. 131–139, May 1999.
- [58] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, "Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 24, p. 3199, 1998.
- [59] D. J. Schroeder and A. A. Rockett, "Electronic effects of sodium in epitaxial CuIn_{1-x}Ga_xSe₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 10, p. 4982, 1997.
- [60] L. L. Kazmerski, "Optical properties and grain boundary effects in CuInSe₂," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 1, no. 2, p. 395, 1983.
- [61] N. Yamamoto and T. Miyauchi, "Growth of Single Crystals of CuGaS₂ and CuGa_{1-x}In_xS₂ in In Solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 9, pp. 1383–1384, Sep. 1972.
- [62] J. E. Jaffe and A. Zunger, "Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂," *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 28, no. 10, pp. 5822–5847.

- [63] S.-H. Wei and A. Zunger, "Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 16, p. 2011, 1998.
- [64] V. Avrutin, N. Izyumskaya, and H. Morkoç, "Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications," *Superlattices Microstruct.*, vol. 49, no. 4, pp. 337–364, Apr. 2011.
- [65] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, and S. K. Deb, "Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 6, p. 668, 1984.
- [66] H. Neumann and R. D. Tomlinson, "Relation between electrical properties and composition in CuInSe₂ single crystals," *Sol. Cells*, vol. 28, no. 4, pp. 301–313, May 1990.
- [67] J. T. Heath, "Bulk and metastable defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films using drive-level capacitance profiling," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 3, p. 1000, 2004.
- [68] M. Turcu, I. M. Kötschau, and U. Rau, "Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ alloy system," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 3, p. 1391, 2002.
- [69] J. T. Heath, J. D. Cohen, W. N. Shafarman, D. X. Liao, and a. a. Rockett, "Effect of Ga content on defect states in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 24, p. 4540, 2002.
- [70] P. Garg, A. Garg, A. C. Rastogi, and J. C. Garg, "Growth and characterization of electrodeposited CuInSe₂ thin films from seleno-sulphate solution," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 24, no. 11, pp. 2026–2031, Nov. 1991.
- [71] C. X. Qiu and I. Shih, "Investigation of electrodeposited CuInSe₂ films," *Can. J. Phys.*, vol. 65, no. 8, pp. 1011–1014, Aug. 1987.
- [72] R. Ortega-Borges, "Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 12, p. 3464, 1993.
- [73] T. M. Friedlmeier, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, H. N. Wanka, and H. W. Schock, "Nucleation and growth of the CdS buffer layer on Cu(In,Ga)Se₂/ thin films," in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*, 1996, pp. 845–848.
- [74] D. Schmid, M. Ruckh, and H. Schock, "A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 41–42, pp. 281–294, Jun. 1996.
- [75] M. A. Contreras, M. J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, and K. Ramanathan, "Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 204–211, Feb. 2002.
- [76] U. Rau and M. Schmidt, "Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells — aspects of heterojunction formation," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 141–146, May 2001.
- [77] A. Kylner, A. Rockett, and L. Stolt, "Oxygen in Solution Grown CdS Films for Thin Film Solar Cells," *Solid State Phenom.*, vol. 51–52, pp. 533–540, 1996.

- [78] T. Nakada and A. Kunioka, "Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In, Ga)Se₂ thin films during chemical-bath deposition process of CdS films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 17, p. 2444, 1999.
- [79] Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, N. Nishitani, and T. Wada, "Chemical bath deposition of CdS buffer layer for GIGS solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 50, no. 1–4, pp. 71–77, Jan. 1998.
- [80] C. Guillén, M. A. Martínez, C. Maffiotte, and J. Herrero, "Chemistry of CdS/CuInSe₂ Structures as Controlled by the CdS Deposition Bath," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 11, p. G602, 2001.
- [81] A. Kylner, "Effect of impurities in the CdS buffer layer on the performance of the Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cell," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 9, p. 6858, 1999.
- [82] T. Negami, Y. Hashimoto, and S. Nishiwaki, "Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with an efficiency of 18%," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 331–335, Mar. 2001.
- [83] R. W. Birkmire and E. Eser, "Polycrystalline Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Potential," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 625–653, Aug. 1997.
- [84] L. Kronik, U. Rau, J.-F. Guillemoles, D. Braunger, H.-W. Schock, and D. Cahen, "Interface redox engineering of Cu(In, Ga)Se₂-based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects," *Thin Solid Films*, vol. 361–62, pp. 353–359.
- [85] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, S. Kakar, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedl, and F. Karg, "Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cell heterojunction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 10, p. 1451, 1999.
- [86] T. Nakada and M. Mizutani, "18% Efficiency Cd-Free Cu(In, Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells Fabricated Using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. Part 2, No. 2B, pp. L165–L167, Feb. 2002.
- [87] S. Spiering, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, and D. Lincot, "Cd-free Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar modules with In₂S₃ buffer layer by ALCVD," *Thin Solid Films*, vol. 431–32, pp. 359–363.
- [88] D. Hariskos, B. Fuchs, R. Menner, N. Naghavi, C. Hubert, D. Lincot, and M. Powalla, "The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin-film Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells part II: Magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 17, no. 7, pp. 479–488, Nov. 2009.
- [89] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Bätzner, F.-J. Haug, M. Kälin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, "Development of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 23, pp. 93–111, Mar. 2004.
- [90] W. E. Devaney, W. S. Chen, J. M. Stewart, and R. A. Mickelsen, "Structure and properties of high efficiency ZnO/CdZnS/CuInGaSe₂ solar cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 37, no. 2, pp. 428–433, 1990.

- [91] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, "Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. Part 2, No. 10, pp. L781–L784, Oct. 1985.
- [92] M. Hagmann, "A new world record for solar cell efficiency," *EMPA press release*, 2013. [Online]. Available: <http://www.empa.ch/plugin/template/empa/1/131438/---/1=2>.
- [93] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2007, p. 944.
- [94] S. C. Jackson, B. N. Baron, R. E. Rocheleau, and T. W. F. Russell, "A chemical reaction model for physical vapor deposition of compound semiconductor films," *AIChE J.*, vol. 33, no. 5, pp. 711–721, May 1987.
- [95] W. N. Shafarman and J. Zhu, "Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se₂ films and devices," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 473–477, Feb. 2000.
- [96] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, "Polycrystalline thin-film CuInSe₂ solar cells," *16th Photovolt. Spec. Conf.*, vol. -1, pp. 781–785, 1982.
- [97] R. Klenk, T. Walter, H.-W. Schock, and D. Cahen, "A model for the successful growth of polycrystalline films of CuInSe₂ by multisource physical vacuum evaporation," *Adv. Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 114–119, Feb. 1993.
- [98] J. Kessler, D. Schmid, H. Dittrich, and H. W. Schock, "CuInSe₂ Film Formation from Sequential Deposition of In(Se):Cu:Se," *Proc. 12th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, vol. 648, 1994.
- [99] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, and A. M. Hermann, "High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 2, p. 198, 1994.
- [100] F. . Hasoon, Y. Yan, H. Althani, K. . Jones, H. . Moutinho, J. Alleman, M. . Al-Jassim, and R. Noufi, "Microstructural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films used in high-efficiency devices," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 1–5, May 2001.
- [101] A. Gabor, J. Tuttle, M. Bode, A. Franz, A. Tennant, M. Contreras, R. Noufi, D. Jensen, and A. Hermann, "Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 41–42, pp. 247–260, Jun. 1996.
- [102] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, "19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 16, no. 3, pp. 235–239, May 2008.
- [103] S. P. Grindle, C. W. Smith, and S. D. Mittleman, "Preparation and properties of CuInS₂ thin films produced by exposing sputtered Cu-In films to an H₂S atmosphere," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 35, no. 1, p. 24, 1979.
- [104] T. L. Chu, "Large Grain Copper Indium Diselenide Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, no. 9, p. 2182, 1984.
- [105] H. Sato, T. Hama, E. Niemi, Y. Ichikawa, and H. Sakai, "Formation of CuIn(Ga)Se₂ thin-films by selenization and application to solar-cells," *JAPAN J Appl. Phys.*, vol. 32, pp. 50–53, 1993.

- [106] V. K. Kapur, B. M. Basol, and E. S. Tseng, "Low cost methods for the production of semiconductor films for CuInSe₂/CdS solar cells," *Sol. Cells*, vol. 21, no. 1–4, pp. 65–72, Jun. 1987.
- [107] F. O. Adurodija, J. Song, S. D. Kim, S. H. Kwon, S. K. Kim, K. H. Yoon, and B. T. Ahn, "Growth of CuInSe₂ thin films by high vapour Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container," *Thin Solid Films*, vol. 338, no. 1–2, pp. 13–19, Jan. 1999.
- [108] J. Palm, V. Probst, and F. H. Karg, "Second generation CIS solar modules," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 757–765, Dec. 2004.
- [109] G. D. Mooney, A. M. Hermann, J. R. Tuttle, D. S. Albin, and R. Noufi, "Formation of CuInSe₂ thin films by rapid thermal recrystallization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 23, p. 2678, 1991.
- [110] M. Sugiyama, F. B. Dejene, A. Kinoshita, M. Fukaya, Y. Maru, T. Nakagawa, H. Nakanishi, V. Alberts, and S. F. Chichibu, "The use of diethylselenide as a less-hazardous source in CuInGaSe₂ photoabsorbing alloy formation by selenization of metal precursors premixed with Se," *J. Cryst. Growth*, vol. 294, no. 2, pp. 214–217, Sep. 2006.
- [111] C. L. Jensen, D. E. Tarrant, J. H. Ermer, and G. A. Pollock, "The role of gallium in CuInSe/sub 2/ solar cells fabricated by a two-stage method," in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9)*, pp. 577–580.
- [112] C. L. Jensen, D. E. Tarrant, J. H. Ermer, and G. A. Pollock, "The role of gallium in CuInSe/sub 2/ solar cells fabricated by a two-stage method," in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9)*, 1993, pp. 577–580.
- [113] J. Malmström, S. Schleussner, and L. Stolt, "Enhanced back reflectance and quantum efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with a ZrN back reflector," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 13, p. 2634, 2004.
- [114] M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman, and J. M. Schultz, "Preparation of homogeneous Cu(InGa)Se₂ films by selenization of metal precursors in H₂Se atmosphere," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 26, p. 3978, 1995.
- [115] D. Tarrant and J. Ermer, "I-III-VI₂ multinary solar cells based on CuInSe₂," in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9)*, pp. 372–378.
- [116] Y. Nagoya, K. Kushiya, M. Tachiyuki, and O. Yamase, "Role of incorporated sulfur into the surface of Cu(InGa)Se₂ thin-film absorber," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 247–253, Mar. 2001.
- [117] G. M. Hanket, W. N. Shafarman, B. E. McCandless, and R. W. Birkmire, "Incongruent reaction of Cu-(InGa) intermetallic precursors in H₂Se and H₂S," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, pp. 074922 – 074922–10, 2007.
- [118] V. Alberts, "Band gap engineering in polycrystalline Cu(In,Ga)(Se,S)₂ chalcopyrite thin films," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 107, no. 2, pp. 139–147, Mar. 2004.
- [119] G. Hanket, W. Shafarman, and R. Birkmire, "Composition control in the growth of Cu(InGa)(SeS)₂ by the reaction of Cu-In-Ga precursors in H₂Se and H₂S," in *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2006, pp. 560–563.

- [120] J. A. Thornton, T. C. Lommasson, H. Talieh, and B.-H. Tseng, "Reactive sputtered CuInSe₂," *Sol. Cells*, vol. 24, no. 1–2, pp. 1–9, May 1988.
- [121] H. Talieh and A. Rockett, "Device-quality CuInSe₂ produced by the hybrid process," *Sol. Cells*, vol. 27, no. 1–4, pp. 321–329, Oct. 1989.
- [122] K. Guenoun, K. Djessas, and G. Massé, "Temperature distribution and transport mode in a close-spaced vapor transport reactor for CuInSe₂ depositions," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 1, p. 589, 1998.
- [123] K. R. Murali, "Preparation and characterization of chemically deposited CuInSe₂ films," *Thin Solid Films*, vol. 167, no. 1–2, pp. L19–L22, Dec. 1988.
- [124] H. Galindo, M. C. Joliet, F. Hanus, L. D. Laude, and N. V. Joshi, "Laser-induced reaction in Cu-In-Se systems," *Thin Solid Films*, vol. 170, no. 2, pp. 227–234, Mar. 1989.
- [125] C. R. Abernathy, C. W. Bates, A. A. Anani, B. Haba, and G. Smestad, "Production of single phase chalcopyrite CuInSe₂ by spray pyrolysis," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 8, p. 890, 1984.
- [126] S. Taunier, J. Sicx-Kurdi, P. P. Grand, A. Chomont, O. Ramdani, L. Parissi, P. Panheleux, N. Naghavi, C. Hubert, M. Ben-Farah, J. P. Fauvarque, J. Connolly, O. Roussel, P. Mogensen, E. Mahé, J. F. Guillemoles, D. Lincot, and O. Kerrec, "Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells and modules by electrodeposition," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 526–531, Jun. 2005.
- [127] C. Broussillou, G. Savidand, L. Parissi, J. S. Jaime-ferrer, P. P. Grand, and C. Hubert, "Rapid Thermal Processing of CuInSe₂ Electroplated Precursors for CuIn (S , Se)₂ -Based Thin Film Solar Cells," *Area*, vol. 00, pp. 1–9, 2009.
- [128] C. Broussillou, M. Andrieux, M. Herbst-Ghysel, M. Jeandin, J. S. Jaime-Ferrer, S. Bodnar, and E. Morin, "Sulfurization of Cu–In electrodeposited precursors for CuInS₂-based solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. S13–S17, May 2011.
- [129] P. Blösch, F. Pianezzi, A. Chirilă, P. Rossbach, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, "Diffusion barrier properties of molybdenum back contacts for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless steel foils," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 5, p. 054506, 2013.
- [130] D. Bae, S. Kwon, J. Oh, W. K. Kim, and H. Park, "Investigation of Al₂O₃ diffusion barrier layer fabricated by atomic layer deposition for flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Renew. Energy*, vol. 55, pp. 62–68, Jul. 2013.
- [131] D. Lincot, "Electrodeposition of semiconductors," *Thin Solid Films*, vol. 487, no. 1–2, pp. 40–48, Sep. 2005.
- [132] J.-P. Laude and P. Chapon, "Spectrométrie de décharge lumineuse (GDOS et GDMS)," *Tech. l'ingénieur*, pp. 1–18, 1993.
- [133] G. Brauer, *Handbook of preparative inorganic chemistry*, vol. 1. 1965.
- [134] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock, J.-F. Guillemoles, L. Kronik, and D. Cahen, "Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, p. 497, 1999.

- [135] I. Repins, M. Contreras, and M. Romero, "Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers," *IEEE J. photovoltaics*, pp. 3–8, 2008.
- [136] M. Powalla, P. Jackson, W. Witte, D. Hariskos, S. Paetel, C. Tschamber, and W. Wischmann, "High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, pp. 1–8, Jun. 2013.
- [137] T. Dullweber, O. Lundberg, J. Malmström, M. Bodegård, L. Stolt, U. Rau, H. W. Schock, and J. H. Werner, "Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 11–13, May 2001.
- [138] F. J. Pern, B. Egaas, B. To, C.-S. Jiang, J. V. Li, S. Glynn, and C. DeHart, "A study on the humidity susceptibility of thin-film CIGS absorber." pp. 000287–000292, 2009.
- [139] T. Walter and H. Schock, "Crystal growth and diffusion in Cu(In, Ga)Se₂ chalcopyrite thin films," *Thin Solid Films*, vol. 224, no. 1, pp. 74–81, Feb. 1993.
- [140] A. Parretta, M. L. Addonizio, S. Loreti, L. Quercia, and M. K. Jayaraj, "An investigation on the growth of thin chalcopyrite CuInSe₂ films by selenization of Cu-In alloys in a box," *J. Cryst. Growth*, vol. 183, no. 1–2, pp. 196–204, Jan. 1998.
- [141] H. Okamoto, "Cu-In (Copper-Indium)," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 26, no. 6, pp. 645–645, Dec. 2005.
- [142] P. Subramanian and D. Laughlin, "The Cu– In (Copper-Indium) system," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1989.
- [143] W. Keppner, T. Klas, W. Korner, R. Wesche, and G. Schatz, "Compound Formation at Cu-In Thin-Film Interfaces Detected by Perturbed Gamma-Gamma-Angular Correlations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 21, pp. 2371–2374, 1985.
- [144] M. Purwins, R. Enderle, M. Schmid, P. Berwian, G. Müller, F. Hergert, S. Jost, and R. Hock, "Phase relations in the ternary Cu – Ga – In system," vol. 515, pp. 5895 – 5898, 2007.
- [145] T. B. Massalski, P. R. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM intern. Materials Park (U.S.A), 1990.
- [146] K. D. Bronsema, J. L. De Boer, and F. Jellinek, "On the structure of molybdenum diselenide and disulfide," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 540, no. 9–10, pp. 15–17, Sep. 1986.
- [147] J.-B. Li, M.-C. Record, and J.-C. Tedenac, "A thermodynamic assessment of the In-Se system," *Zeitschrift für Met.*, vol. 94, no. 4, pp. 381–389.
- [148] D. Cahen and R. Noufi, "Free energies and enthalpies of possible gas phase and surface reactions for preparation of CuInSe₂," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, no. 8, pp. 991–1005, Aug. 1992.
- [149] F. Hergert, "Chemical formation reactions for Cu(In,Ga)Se₂ and other chalcopyrite compounds," University Erlangen, 2007.
- [150] C. Vonklopmann, J. Djordjevic, and R. Scheer, "Real-time studies of phase transformations in Cu–In–Se–S thin films I. Intermetallic phase transformations," *J. Cryst. Growth*, vol. 289, no. 1, pp. 113–120, Mar. 2006.

- [151] M. Purwins, A. Weber, P. Berwian, G. Muller, F. Hergert, S. Jost, and R. Hock, "Kinetics of the reactive crystallization of CuInSe₂ and CuGaSe₂ chalcopyrite films for solar cell applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 287, no. 2, pp. 408–413, 2006.
- [152] N. Barreau, T. Painchaud, F. Couzinié-Devy, L. Arzel, and J. Kessler, "Recrystallization of CIGSe layers grown by three-step processes: A model based on grain boundary migration," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 17, pp. 5572–5577, Oct. 2010.
- [153] H. Liang, U. Avachat, W. Liu, J. van Duren, and M. Le, "CIGS formation by high temperature selenization of metal precursors in H₂Se atmosphere," *Solid. State. Electron.*, vol. 76, pp. 95–100, Oct. 2012.
- [154] I. V. Bodnar and A. P. Bologa, "Investigation of the CuGaxIn1-xSe₂ solid solutions," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 17, no. 3, pp. 339–344, 1982.
- [155] D. Rudmann, A. F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A. N. Tiwari, and G. Bilger, "Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells due to post-deposition Na incorporation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 7, p. 1129, 2004.
- [156] O. Lundberg, J. Lu, A. Rockett, M. Edoff, and L. Stolt, "Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 9–10, pp. 1499–1504, Sep. 2003.
- [157] C. Persson and A. Zunger, "Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂: The Existence of a Hole Barrier," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 26, p. 266401, Dec. 2003.
- [158] J. S. Park, Z. Dong, S. Kim, and J. H. Perepezko, "CuInSe₂ phase formation during Cu₂Se/In₂Se₃ interdiffusion reaction," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 8, p. 3683, 2000.
- [159] F. Hergert, R. Hock, A. Weber, and M. Purwins, "In situ investigation of the formation of Cu (In, Ga) Se₂ from selenised metallic precursors by X-ray diffraction--The impact of Gallium, Sodium and Selenium excess," *J. Phys.*, vol. 66, p. -1907, 2005.
- [160] a. Gobeaut, L. Laffont, J.-M. Tarascon, L. Parissi, and O. Kerrec, "Influence of secondary phases during annealing on re-crystallization of CuInSe₂ electrodeposited films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 15, pp. 4436–4442, Jun. 2009.
- [161] J. Goupy, *Plans d'expériences*, vol. 33, no. 0. 2006.
- [162] A. Niemegeers and M. Burgelman, "Numerical Modeling of ac-Characteristics of CdTe and CIS solar cells," in *25th PVSC*, 1996, pp. 901–904.
- [163] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, and J. Palm, "A thermodynamical approach to the formation reactions of sodium-doped Cu(In,Ga)Se₂," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 147–152, Jul. 2006.
- [164] D. Rudmann, A. F. da Cunha, M. Kaelin, F.-J. Haug, H. Zogg, and A. N. Tiwari, "Effects of Na on The Growth of Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films and Solar Cells," *MRS Proc.*, vol. 763, p. B1.9, Feb. 2011.
- [165] M. A. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, and R. Noufi, "On The Role of Na and Modifications to Cu (In, Ga) Se₂, Absorber Materials Using Thin-MF (M= Na, K, Cs) Precursor Layers," *Conf. ...*, no. September, 1997.

- [166] V. Probst, F. Karg, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms, and O. Eibl, "Advanced Stacked Elemental Layer Process for Cu(InGa)Se₂ Thin Film Photovoltaic Devices," *MRS Proc.*, vol. 426, p. 165, Feb. 2011.
- [167] SAS Institute Inc. 2012, *JMP® 10 Design of Experiments Guide*. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- [168] J. Malmström, S. Schleussner, and L. Stolt, "Enhanced back reflectance and quantum efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with a ZrN back reflector," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 13, p. 2634, 2004.
- [169] D. J. Schroeder, G. D. Berry, and A. A. Rockett, "Gallium diffusion and diffusivity in CuInSe₂ epitaxial layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 26, p. 4068, 1996.
- [170] M. Marudachalam, R. W. Birkmire, H. Hichri, J. M. Schultz, A. Swartzlander, and I. Introduction, "Phases, morphology, and diffusion in CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin films," vol. 82, no. 6, 2001.

NNT : 2014 EMSE 0738

Florian OLIVA

**Modelling, characterization and optimization of annealing processes in CIGS
absorber manufacturing**

Speciality : Microelectronic

Keywords : solar cells, thin films, CIGS, formation mechanisms, annealing process, selenization, sulfurization, design of experiment, process modeling and optimization

Abstract :

Solar energy is promised to be a major actor in the future of energy production. Even if silicon based solar cells remain the main product their fabrication is energy consuming and requires heavy cover glass for protection, which reduce their development. For several years, commercial interest has shifted towards thin-film cells for which manufacturing time, large scale production, fabrication costs and weight savings are the main advantages. For thin film technology, a wide variety of materials can be used but chalcopyrite such as Cu(In,Ga)Se_2 is one of the most promising with an efficiency record higher than 20%. The most current method used for chalcopyrite formation is co- evaporation but this process is very expensive and not well suitable for large scale production due to high vacuum requirements. One alternative solution described in this work consists of a two-step technology based on the sequential electro-deposition of a metallic Cu/In/Ga precursor followed by a rapid annealing within Se/S atmosphere. However to reach its full potential this technology needs a better understanding of the Ga incorporation mechanism and of the selenization/sulfurization step. This work focuses first on formation mechanisms through the study of several kinds of precursor. This knowledge is then used to explain and to optimize innovative annealing processes with first, a focus on a selenization step and then on sulfur incorporation. This study is achieved by observing the impact of some process parameters (critical parameters) using designs of experiment (DOE). A link between process parameters and properties of these thin films is obtained using electrical, structural and diffusion characterization of the devices. Finally we propose physical hypothesis to explain observed phenomena and also some improvements to meet the challenges of this process.

Florian OLIVA

**Modélisation, caractérisation et optimisation des procédés de traitements
thermiques pour la formation d'absorbeurs CIGS**

Spécialité: Microélectronique

Mots clefs : cellules photovoltaïques, couches minces, CIGS, chemins réactionnels, procédé de recuit, sélénisation, sulfuration, design of experiment, modélisation et optimisation de procédé

Résumé :

L'énergie photovoltaïque jouera un rôle déterminant dans la transition énergétique future. Bien que les cellules solaires à base de silicium dominent encore le marché, leur coût de fabrication et le poids des modules limitent leur développement. Depuis quelques années, les industriels s'intéressent de plus en plus aux dispositifs à base de couches minces en raison de leurs procédés de fabrication rapides et peu onéreux sur de larges substrats. Cette technologie utilise une large variété de matériaux; les chalcopyrites tels que Cu(In,Ga)Se_2 sont les plus prometteurs. Le procédé de fabrication de couches chalcopyrites le plus répandu est la coévaporation qui permet l'obtention de rendements de conversion supérieur à 20% mais l'utilisation de vides très poussés rend cette technique peu adaptée à la production à grande échelle de modules bon marché. La solution alternative décrite dans ce travail est un procédé en deux étapes basé sur le recuit sous atmosphère réactive (sélénium et/ou soufre) de précurseurs métalliques Cu/In/Ga électrodéposés. Le développement de cette technologie passe par une meilleure compréhension des mécanismes d'incorporation et d'homogénéisation du gallium dans les couches formées et par une optimisation des étapes de sélénisation et de sulfuration. Le premier objectif de ce travail de thèse est une étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du procédé de recuit à travers l'étude de différents types de précurseur. Par la suite ces connaissances sont utilisées pour modéliser et optimiser un procédé de recuit industriel innovant. Dans un premier temps seule l'étape de sélénisation du précurseur est prise en compte puis dans un deuxième temps l'incorporation de soufre dans le composé Cu(In,Ga)Se_2 est étudiée. Ce travail est réalisé à l'aide de plans d'expérience (DOE) où l'influence de certains paramètres, les plus critiques est mise en évidence. Des techniques de caractérisation des couches élaborées ainsi que la caractérisation électrique des dispositifs obtenus permettent de relier certains paramètres du procédé aux propriétés physico-chimiques des couches élaborées. Des voies d'optimisation sont proposées et des hypothèses faites afin d'expliquer les phénomènes observés.