



HAL
open science

Croissance et physique des cellules photovoltaïques CIGS à grand gap

Christophe Iatosti

► **To cite this version:**

Christophe Iatosti. Croissance et physique des cellules photovoltaïques CIGS à grand gap. Matière Condensée [cond-mat]. Université Montpellier, 2020. Français. NNT: 2020MONT083. tel-03382775

HAL Id: tel-03382775

<https://theses.hal.science/tel-03382775>

Submitted on 18 Oct 2021

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique de la Matière Condensée

École doctorale Information Structures et Systèmes (I2S)

Laboratoire Charles Coulomb - UMR 5221

Croissance et physique des cellules photovoltaïques CIGS à grand gap

Présentée par Christophe IATOSTI

Le 10 Décembre 2020

Sous la direction de Olivier BRIOT et Antoine TIBERJ

Devant le jury composé de

Lucyna FIRLEJ, PR, Université de Montpellier
Nicolas BARREAU, MC, Université de Nantes
Kamal DJESSAS, PR, Université de Perpignan
Arouna DARGA, MC, Sorbonne Université
Yvan CUMINAL, MC, Université de Montpellier
Matthieu MORET, IR, Université de Montpellier
Olivier BRIOT, DR, Université de Montpellier
Antoine TIBERJ, MC, Université de Montpellier

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Invité
Invité
Directeur de thèse
Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de ma soutenance de thèse. Un grand merci à Lucyna Firlej pour l'avoir présidé. Merci à Nicolas Barreau ainsi qu'à Kamal Djessas pour avoir accepté d'en être les rapporteurs. Merci également à Arouna Darga pour son rôle d'examineur et à Yvan Cuminnal ainsi qu'à Matthieu Moret de m'avoir honoré de leurs présences. Enfin un grand merci à mes directeurs de thèse Olivier Briot et Antoine Tiberj pour m'avoir formé et soutenu.

Ces travaux ont été effectués au sein du laboratoire Charles Coulomb dans l'axe physique appliquée. Je tiens donc à remercier l'ensemble du personnel d'avoir rendu cette thèse possible. Merci plus particulièrement à l'équipe PV2D qui m'a accueilli et formé. En effet, en débutant mon doctorat, je pensai que ma formation d'ingénieur me permettrait de cerner mon sujet sans grandes difficultés, tant sur le plan théorique que pratique. Rapidement, j'ai compris que ma formation d'ingénieur n'était que le début d'une longue quête de savoir et j'ai pu apprécier toute la richesse qu'offre la formation de doctorat tant sur le plan technique et scientifique que sur le plan humain. En effet, c'est une épreuve d'endurance où la persévérance et la ténacité, l'intérêt et la curiosité ainsi que la gestion et l'organisation sont des qualités qui ont été cultivées lors de cette expérience.

Olivier, tu m'as transmis une partie de ton savoir concernant la croissance, la caractérisation ainsi que les phénomènes relatifs à la physique des semi-conducteurs. Tu m'as également transmis ton enthousiasme et ta passion pour la physique et la science des matériaux. Très ouvert, ton large champ de connaissance a permis de répondre à l'intégralité de mes questions sous forme de discussions très enrichissantes dérivant parfois sur d'autres domaines de la physique. Ces discussions, de grandes valeurs, m'ont permis d'établir des liens et d'approfondir mes connaissances. En effet, tu m'as montré, que sous des concepts qui semblent simples de prime abord, pouvait se cacher des profondeurs insoupçonnées. Ainsi, tu m'as régulièrement invité à revoir des notions considérées comme acquises sous différents angles renforçant de fait ces acquis. Merci de m'avoir guidé, de m'avoir accompagné sur le plan technique en me montrant le fonctionnement et la maintenance des dispositifs de croissance et de caractérisation. Grâce à ton soutien, tant sur le plan théorique qu'expérimental, je me sens aujourd'hui confiant et prêt à me lancer dans ma carrière professionnelle.

Antoine, tu m'as appris à être prudent sur l'interprétation des données de caractérisation, m'invitant à considérer toutes les possibilités. Tu m'as donné de précieux conseils sur l'organisation des idées, la communication ainsi que la rigueur scientifique. Tes conseils, de grande qualité, me serviront pour la suite de ma carrière. Je tiens donc à te remercier pour avoir participé à ma formation.

Matthieu, merci pour ta présence, ton soutien sur le plan opérationnel et ton pragmatisme. En effet, tu as souvent été là quand j'avais besoin d'aide participant de fait pleinement à mon encadrement.

Enfin merci Wilfried pour ton accueil au sein de l'équipe PV2D et ta participation.

Je souhaite également remercier mon entourage pour m'avoir soutenu durant ces trois années. Un grand merci à ma famille, plus particulièrement à mon père, mon frère et ma sœur qui m'ont soutenu sur la plan moral. Aussi, je souhaite dédier ce travail à ma mère qui est malheureusement partie trop tôt et n'a par conséquent pas pu assister à la finalité de mes études. Malgré ton départ, tu restes pour moi une source d'inspiration et de motivation.

Merci à Aurélien, Lérys, Chadi, Camille, Nathalie, Marine, Kévin, Guillaume et Axelle d'avoir été présent durant cette période et de m'avoir permis de décompresser lorsque ce fut nécessaire.

Cette formation, qui fut très enrichissante sur le plan des connaissances et compétences relatives au métier de la croissance des semi-conducteurs, m'a également permis de faire grandir des qualités personnelles telles que la persévérance, la souplesse d'esprit et l'organisation. Ainsi, je suis ravi d'avoir effectué ce travail, conscient de l'impact que ce dernier aura sur la suite de ma carrière professionnelle et de ma vie personnelle.

Merci à vous tous d'avoir été présent dans cette étape de ma vie.

*Croissance et physique des
cellules photovoltaïques
CIGS à grand gap*

Table des matières

Table des matières	2
1 Introduction	4
1.1 Contexte du sujet de doctorat	4
1.2 Conversion de l'énergie solaire	7
1.2.1 Spectre solaire, puissance incidente et absorbeurs	8
1.2.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	10
1.2.2.1 Performances d'une cellule photovoltaïque.	12
1.2.2.2 Caractéristiques courant tension et modélisation d'une cellule photovoltaïque :	15
1.2.3 Cellules photovoltaïques tandem et multi-jonction	18
1.3 Cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)})\text{Se}_2$	19
1.3.1 Propriétés cristallographique	20
1.3.1.1 Structure cristalline	20
1.3.1.2 Le $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$, un composé lacunaire.	21
1.3.2 Propriétés optoélectroniques	22
1.3.2.1 Cellules solaire à base de CuInSe_2	22
1.3.2.2 Effet de l'ajout de Gallium sur les propriétés optoélectroniques	24
1.3.2.3 Caractéristiques J(V) et taux de Gallium	25
1.4 Conclusion	26
2 Croissance	28
2.1 Substrat	29
2.1.1 Préparation du substrat	29
2.2 Procédé de croissance des électrodes	30
2.2.1 Electrode de Molybdène	31
2.2.2 Electrode de $\text{ZnO}:\text{Al}$ et couche de $\text{ZnO}:\text{i}$	31
2.3 Procédé de croissance du CdS	32
2.4 Croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$	33
2.4.1 Diagramme de phase	33
2.4.1.1 Conditions de croissance et défauts ponctuels	36
2.4.2 Co-évaporation sous vide du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$	37
2.4.2.1 Procédé 3-étapes	39
2.4.2.2 Croissance par procédé 1-étape	44
3 Propriétés de l'absorbeur et taux de gallium.	47
3.1 Diffraction des rayons X	48

3.1.1	Analyse de la diffraction des rayons X.	52
3.1.2	Modélisation du pic de diffraction correspondant au plan (112).	57
3.2	Microscopie à balayage électronique	63
3.3	Analyse courant tension	65
3.3.1	Caractéristiques courant tension	66
3.3.2	Extraction des caractéristiques de diode	70
3.4	Efficacité quantique externe	71
3.4.1	Spectres d'efficacité quantique externe.	75
3.5	Photoluminescence.	79
3.6	Conclusion	83
4	Croissance de Cu(In,Ga)Se₂ à haute température	87
4.1	Campagne de croissance à hautes températures sur substrat de saphir	87
4.1.1	Substrat de substitution	87
4.1.2	Effets de la température de croissance	94
4.2	Incorporation du sodium	101
4.2.1	Mécanismes d'action du sodium et méthodes d'incorporation	102
4.2.2	Campagnes de croissance du Cu(In,Ga)Se ₂ à forte teneur en gallium avec incorporation de sodium	105
4.2.3	Diffusion du cuivre en présence de sodium	118
4.3	Conclusion	123
5	Conclusion générale et perspectives	125
	Bibliographie	127
	Table des figures	138
	Liste des tableaux	144

Chapitre 1

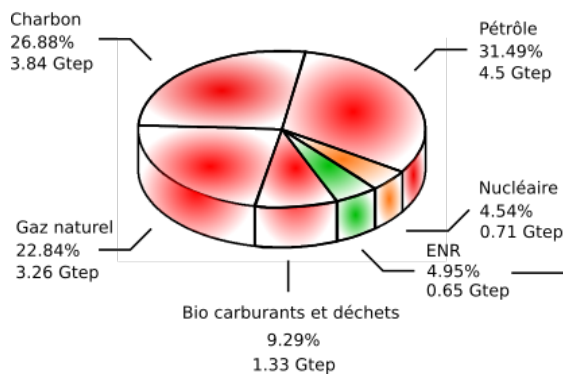
Introduction

1.1 Contexte du sujet de doctorat

L'accroissement de la population mondiale et le développement technologique accompagnant nos sociétés depuis l'ère pré-industrielle ont conduit à un important accroissement des besoins énergétiques. La majeure partie de l'énergie que nous utilisons est transformée à partir de ressources fossiles. En effet, le charbon, le pétrole et le gaz naturel ont été les sources d'énergie sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour opérer notre évolution technologique. Elles présentent l'avantage de posséder de très grandes énergies spécifiques : 45MJ/kg pour le pétrole, 24MJ/kg pour le charbon et peuvent être stockées pendant de longues durées sans dispositifs particuliers ce qui rend leurs utilisations pratiques. Le recours à ces sources d'énergie pose toutefois des problèmes à long terme. En effet, les ressources fossiles n'étant pas renouvelables leur utilisation cause leur raréfaction et ne seront un jour plus disponibles. Par ailleurs, ces sources d'énergie sont émettrices de gaz à effet de serre qui cause un réchauffement de l'atmosphère et de la surface des océans. D'après le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), ce réchauffement serait de $+1\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ de moyenne depuis l'ère préindustrielle [48]. Ce réchauffement cause de nombreux problèmes dont nous commençons à expérimenter les effets et à estimer les coûts humains, écologiques et économiques astronomiques que pourrait engendrer ce phénomène à moyen terme. De l'élévation du niveau des océans et des mers à la densification de phénomènes climatiques extrêmes en passant par des migrations massives des peuples ne pouvant désormais plus supporter des conditions de vie devenues trop rudes, l'émission de gaz à effet de serre est un problème majeur aux conséquences lourdes qu'il est important de régler par des solutions appropriées. De plus, l'inertie causée par la dimension planétaire du problème vis-à-vis de nos actions visant à inverser ce processus rend indispensable l'augmentation de la proportion d'énergies issues de ressources non émettrices de gaz à effet de serre. Afin de limiter l'impact de ce réchauffement, les accords climatiques de Paris ont été approuvés par l'immense majorité des pays reconnus par l'ONU, 195 des 197 ont en effet signé ce traité rentré en vigueur le 4 Novembre 2016. Bien que l'on puisse déplorer le retrait des Etats Unis, second émetteur au niveau mondial de gaz à effet de serre, l'ONU estime que l'objectif fixé par ces accords, limiter le réchauffement climatique en dessous de 1.5°C depuis l'ère pré industrielle, est encore atteignable. Pour ce faire, l'utilisation de sources d'énergies alternatives telles que le nucléaire ou les énergies renouvelables doit être privilégiée. L'énergie transformée à partir de la fission de l'Uranium pose toutefois d'autres problématiques telles que les risques liés à l'exploitation des centrales, le coût d'entretien et de leurs éventuels démantèlements ainsi que la gestion des déchets radioactifs dont les durées de demie-vie sont extrêmement longues. Il est donc fort probable que le coût de cette énergie ne fasse qu'augmenter dans le futur. En attendant

que la technologie de transformation d'énergie à partir de la fusion d'atomes d'hydrogène ne soit au point, les énergies renouvelables sont une alternative intéressante. Ces sources d'énergies possèdent l'avantage d'être propres et de ne pas consommer de ressources mis à part pour la production des dispositifs permettant la conversion énergétique. De plus, l'énergie est transformée localement ce qui évite toutes pertes liées au transport et donne un avantage géopolitique vis à vis de la dépendance énergétique à des puissances étrangères. Toutefois, leurs disponibilité est intermittente, indépendante de la demande et le stockage nécessite des dispositifs de grandes dimensions tels que les barrages hydrauliques ou des dispositifs de faible énergie spécifique coûteux et à durée de vie limitée tels que les batteries électrochimiques. Ainsi, les énergies renouvelables restent encore en marge dans le mix énergétique mondial, comptant pour moins de 5% en 2018. La grande majorité de l'approvisionnement en énergie renouvelable (ENR) est issue de l'hydraulique et de l'éolien, la proportion de l'énergie photovoltaïque étant inférieure à 10%. La figure 1.1 montre le mix énergétique mondial ainsi que la composition du mix d'énergies renouvelables de l'année 2018 d'après les données fournies par l'IEA (International Energy Agency) [63].

Mix énergétique mondial



Mix ENR

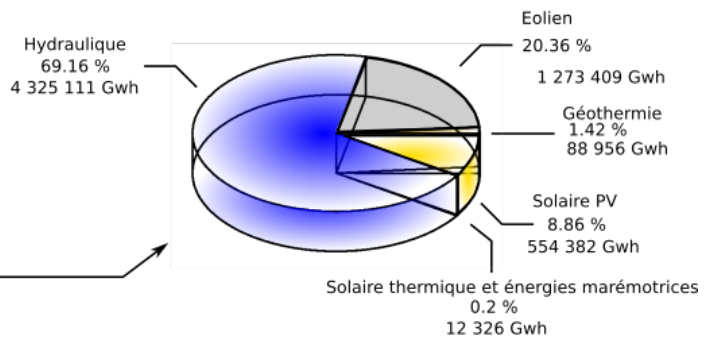


FIGURE 1.1 – Mix énergétique mondial pour l'année 2018 d'après les données fournies par l'IEA [63].

Bien que le photovoltaïque occupe une part minuscule (0.44%) de la transformation énergétique dans le mix énergétique mondial, il connaît un important essor. Ce dernier s'explique par une forte diminution du coût du kWp qui rivalise désormais avec l'énergie nucléaire. En effet, selon le rapport annuel émis par le Fraunhofer ISE [41], le prix des modules a chuté de 90% entre 2009 et 2018 dont 30% de 2017 à 2018. Cette baisse de prix s'explique par la forte augmentation de rendement des modules commercialisés passant de 12% à 17% et de 9% à 19% pour les modules à base de Si polycristallin et de CdTe respectivement. Cette augmentation de rendement permet des économies de matière première et un meilleur retour sur l'investissement énergétique pour produire les modules. Ainsi, de nos jours, l'énergie nécessaire pour la production des modules est en moyenne récupérée en seulement 1 an et demi en Europe contre 1 an pour des régions situées plus au sud. La figure 1.2 montre l'évolution de la production d'énergie à partir de modules photovoltaïques ainsi que la baisse des coûts de production des modules en fonction de la capacité globale de production d'énergie photovoltaïque.

La capacité totale de conversion en 2019 a été de 136.8 Gwp dont 89.6 Gwp (65.6%) pour les cellules à base de Silicium monocristallin, 39.6 GWp (28.9%) pour le Silicium polycristallin et 7.5 GWp (5.5%) pour les cellules à base de couches minces telles que le CdTe ou le Cu(In,Ga)Se₂. Bien

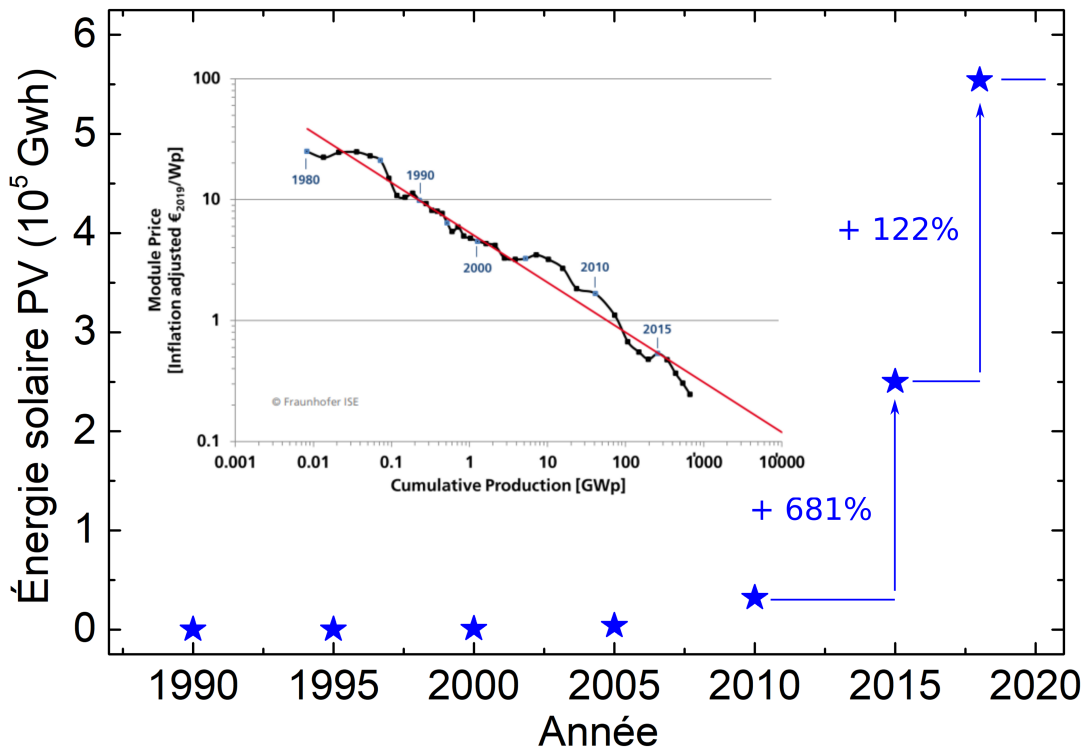


FIGURE 1.2 – Évolution de la part du solaire dans le mix des énergies issue de sources renouvelables. Le photovoltaïque connaît un essor important depuis la dernière décennie principalement causé par la baisse des coût du kWp induit par l’augmentation du rendement des modules. Données issues de l’IEA et figure issue de [41].

que la silice soit le matériau le plus abondant de la croûte terrestre après l’oxygène, les procédés de réduction et de purification pour obtenir du silicium de qualité électronique (6N) sont extrêmement coûteux en énergie et émetteurs de CO_2 . De plus, bien que le silicium soit un matériau quasi-parfait sur le plan électronique, son gap indirect est peu adapté pour les applications optiques et celui-ci nécessite une épaisseur de l’ordre de plusieurs centaines de μm pour absorber l’intégralité du rayonnement solaire. A contrario, les semi-conducteurs à gap direct sont nettement mieux adaptés à des applications optoélectroniques telles que le photovoltaïque. Ainsi, il est possible avec une épaisseur de l’ordre du μm d’absorber l’intégralité du rayonnement solaire. Ces cellules sont alors qualifiées de couches minces. En dépit de ce fait, elles ne comptent que pour 5.5% de la capacité de conversion énergétique dont 4.18% pour le CdTe, 1.17% pour le $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ et 0.15% pour le Si amorphe. Les propriétés électroniques quasi parfaites du Silicium proviennent du fait que ce matériau est étudié depuis les années 1950 pour des applications de microélectronique. La première cellule photovoltaïque à base de Silicium a été mise au point par le laboratoire Bell en 1954. Depuis, des moyens considérables ont été alloués à l’étude des cellules photovoltaïques à base de Silicium. Concernant les cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$, les travaux menés par les équipes de recherche ont conduit à d’importants progrès. Présentant un rendement record de 23,35%, ce matériau polycristallin a encore une grande marge de progression possible. Ma thèse s’inscrit dans cet objectif, et plus particulièrement dans l’amélioration du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ “grand gap” ($E_g \geq 1,4\text{eV}$).

1.2 Conversion de l'énergie solaire

Le principe de conversion photovoltaïque de l'énergie repose sur plus de 160 ans d'histoire d'études et de découvertes dans le domaine de la physique. En effet, dans les années 1860, Gustav Kirchhoff se questionne sur la relation entre la température d'un corps et le spectre lumineux qu'il émet. Il met au point une expérience dans laquelle un corps noir est chauffé à différentes températures et il mesure le spectre lumineux émis par celui-ci. Il constate alors que le spectre émis ne dépend ni du matériau ni de sa géométrie. Le premier modèle proposé pour expliquer ce phénomène, est celui de Rayleigh-Jeans qui semble bien s'accorder avec la partie infrarouge mais diverge fortement dans l'ultraviolet. En 1893, Wilhelm Wien énonce la loi du déplacement pour laquelle il obtint le prix Nobel de physique en 1911. Cette loi prédit la longueur d'onde du maximum d'intensité du rayonnement émis en fonction de la température et il constate que celui-ci se déplace vers les courtes longueurs d'ondes lorsque la température du corps augmente [142]. Il propose également un modèle pour décrire la distribution du spectre mais celui-ci ne convient qu'aux courtes longueurs d'ondes. Par la suite, Max Planck, en 1900, aborde le problème en imaginant qu'une multitude d'oscillateurs harmoniques en agitation thermique compose le matériau chauffé. Il constate alors que ces oscillateurs ne peuvent prendre que des valeurs discrètes d'énergie. De plus, ces quanta d'énergie sont proportionnels à la fréquence des photons à une constante près. Cette valeur est la constante de Planck [98]. Ce sont les débuts de la physique quantique et il reçoit le prix Nobel de physique en 1918 pour ses travaux. Le concept de photons naît quelques années plus tard, avec Albert Einstein [36]. Il reprend les travaux initié par Max Planck en imaginant que la lumière générée par le corps chauffé est constituée d'une multitude de particules à l'image d'un gaz. A l'aide de la statistique de Maxwell-Boltzmann et de considérations d'ordre thermodynamique, il lie alors l'énergie à la fréquence du rayonnement et la célèbre formule de Plank-Einstein ($E = h\nu$) voit le jour. De plus, avec ce raisonnement, il parvint à expliquer l'effet photo-électrique pourtant observé bien avant par Antoine et Edmond Becquerel en 1839. En effet, à cette époque, le fait que les électrons éjectés des matériaux ne dépendent pas de l'intensité mais uniquement de l'énergie de la lumière incidente était un mystère. Avec le concept de photons transportant des quanta d'énergie, ce phénomène fut expliqué. Les photons ayant une énergie insuffisante ne peuvent éjecter les électrons du matériau et ce quelque soit leur nombre. Einstein met ainsi en lumière la dualité onde corpuscule du rayonnement électro magnétique. Il obtint le prix Nobel de physique en 1921 pour ses travaux sur l'effet photo-électrique.

Comme nous allons le voir, l'effet photovoltaïque repose sur l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi une paire électron trou. Ces porteurs sont ensuite libres de se déplacer dans le matériau. Toutefois, ils se recombinent après un temps très court afin de minimiser leurs énergies. Lors de cette recombinaison, un photon est généralement émis. Pour générer un courant électrique, il est donc nécessaire de séparer cette paire afin d'éviter qu'elle ne se recombine. Une fois cette paire séparée, les électrons et les trous ainsi générés sont extraits vers un circuit externe à l'aide d'électrodes. Les matériaux généralement utilisés pour la conversion photovoltaïque sont des semi-conducteurs bien qu'il existe d'autres technologies telles que les cellules organiques par exemple.

1.2.1 Spectre solaire, puissance incidente et absorbeurs

La température de surface de notre soleil est de 5750K. D'après la loi du déplacement de Wien, la longueur d'onde pour laquelle l'intensité est maximale est 504 nm correspondant au vert. Par conséquent le spectre solaire présente une forte intensité dans le visible. C'est pourquoi les absorbeurs les plus efficaces pour convertir le rayonnement solaire possèdent une énergie de gap comprise entre 1 eV et 1.5 eV. Le tableau 1.1 rassemble les principaux matériaux utilisés comme absorbeur et les rendements records enregistrés à l'échelle du laboratoire de recherche.

Absorbeur	Eg (eV)	Rendement record (%)
Si monocristallin	1.12	26.7
Si polycristallin	1.12	22.3
CdTe	1.44	21
Cu(In _{0.65} ,Ga _{0.35})Se ₂	1.2	23.35
GaAs	1.42	29.1

TABLE 1.1 – Rendements records des cellules photovoltaïques enregistrés en laboratoire [47].

Par ailleurs, la puissance incidente est fonction de la latitude. En effet, une augmentation de l'angle d'incidence du rayonnement implique une diminution de la densité surfacique de photon atteignant la surface terrestre. De plus, la masse atmosphérique traversée est plus importante car le rayonnement parcourt une plus longue distance, de fait, les pics d'absorption par les gaz constitutifs de cette dernière sont plus marqués. Afin de normaliser la puissance lumineuse incidente pour les tests des caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques en vue d'une comparaison des résultats, la norme AM (Air Mass) a été mise au point.

Soit θ l'angle entre la normale à la surface terrestre et le rayonnement incident, en première approximation, la norme AM est définie comme suit :

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

AM 0 signifie que le rayonnement ne pénètre pas dans l'atmosphère, elle est utilisée dans le secteur de l'aérospatial. La norme AM 1.5 [42] est utilisée dans le secteur de la recherche. Elle représente la puissance lumineuse reçue à une latitude de 47° correspondant aux régions de l'hémisphère nord. La puissance correspondante est de 1kW/m². La figure 1.3 montre une représentation schématique des normes AM en fonction de la position ainsi que le GHI (Global Horizontal Irradiation) qui représente la somme des composantes directe et diffuse de l'irradiation du rayonnement incident en fonction des coordonnées terrestres. Les valeurs correspondent à la somme cumulée sur l'année de l'énergie incidente par mètre carré et la figure 1.4 montre l'irradiance du spectre solaire ainsi que les records mondiaux de rendements des principaux absorbeurs enregistrés à l'échelle du laboratoire.

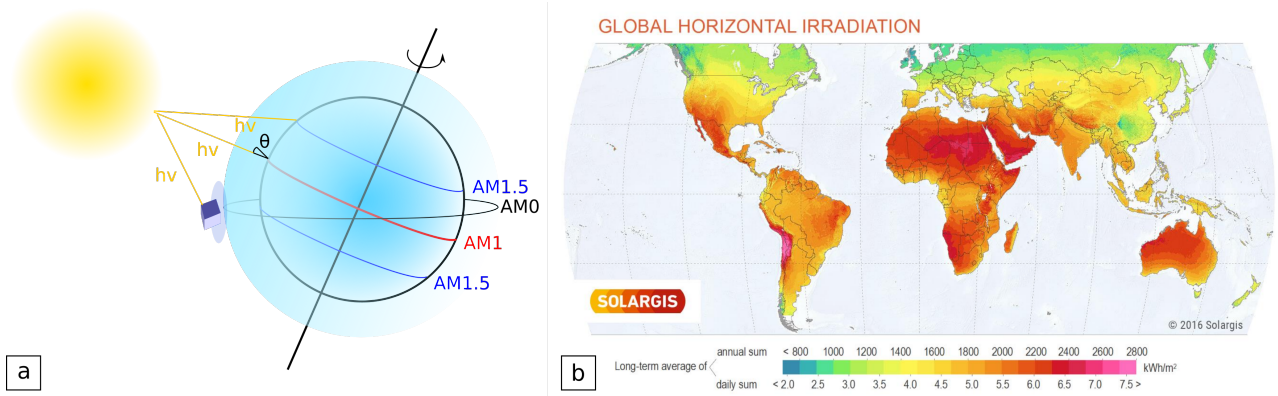


FIGURE 1.3 – a) Représentation schématique de la norme AM b) GHI (Global Horizontal Irradiation) en fonction de la position dans le monde pour l’année 2016. (Figure issue de [126]).

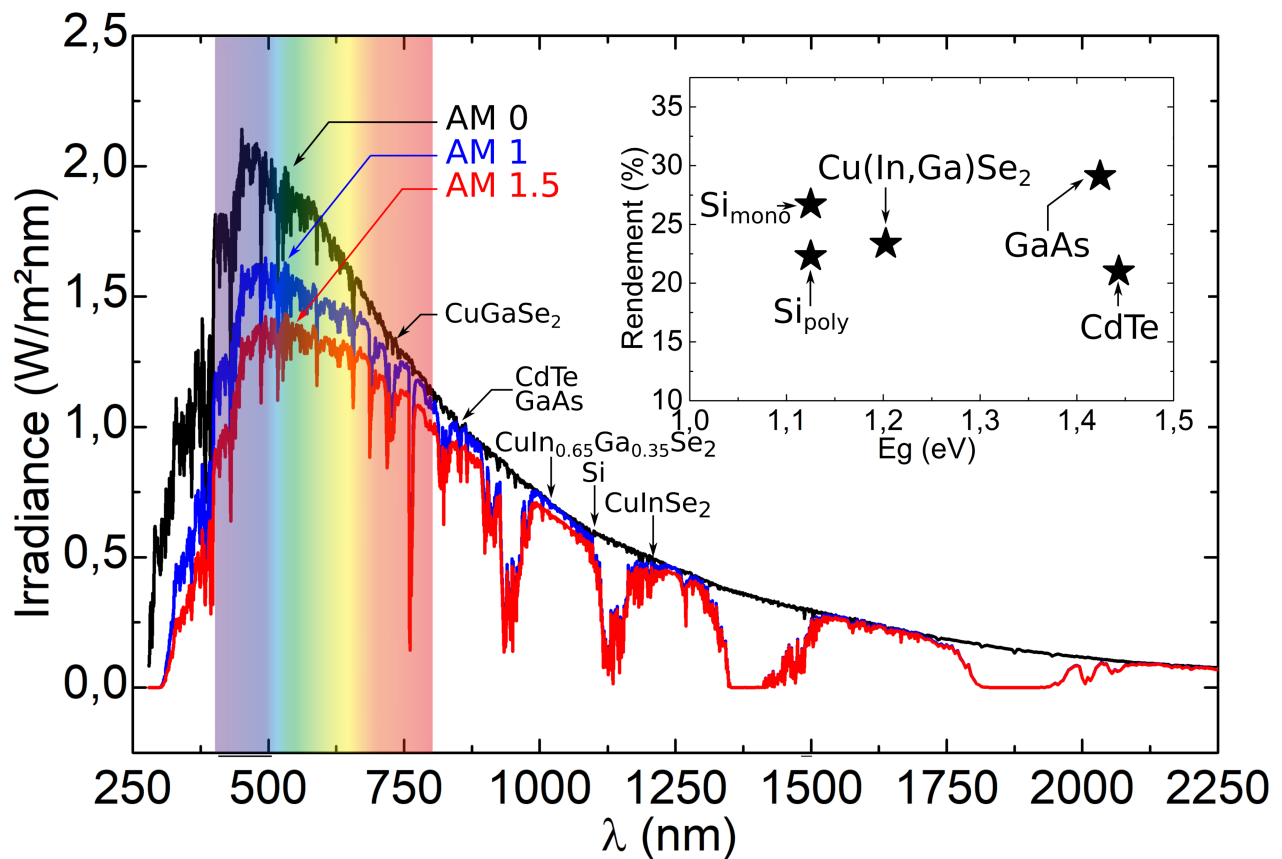


FIGURE 1.4 – Irradiance solaire d’après les données fournies par le NREL (National renewable Energy Laboratory), position des différents absorbeurs en fonction de leurs énergies de gap et rendements records enregistrés en laboratoire.

1.2.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Afin de convertir l'énergie transportée par les photons en énergie électrique, une solution consiste à utiliser la jonction de deux semi-conducteurs l'un de type p et l'autre de type n. Dans cette jonction, l'un des semi-conducteurs a pour rôle d'absorber le rayonnement incident. Lors de cette absorption, si l'énergie transportée par le photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap de l'absorbeur, un électron est éjecté de la bande de valence vers la bande de conduction. Il laisse ainsi un trou dans la bande de valence. Cette paire électron trou photogénérée se dirige ensuite vers les électrodes sous l'influence du champ électrique interne généré par la jonction p-n. La figure 1.5 montre une représentation schématique d'une jonction p-n et de sa structure de bande.

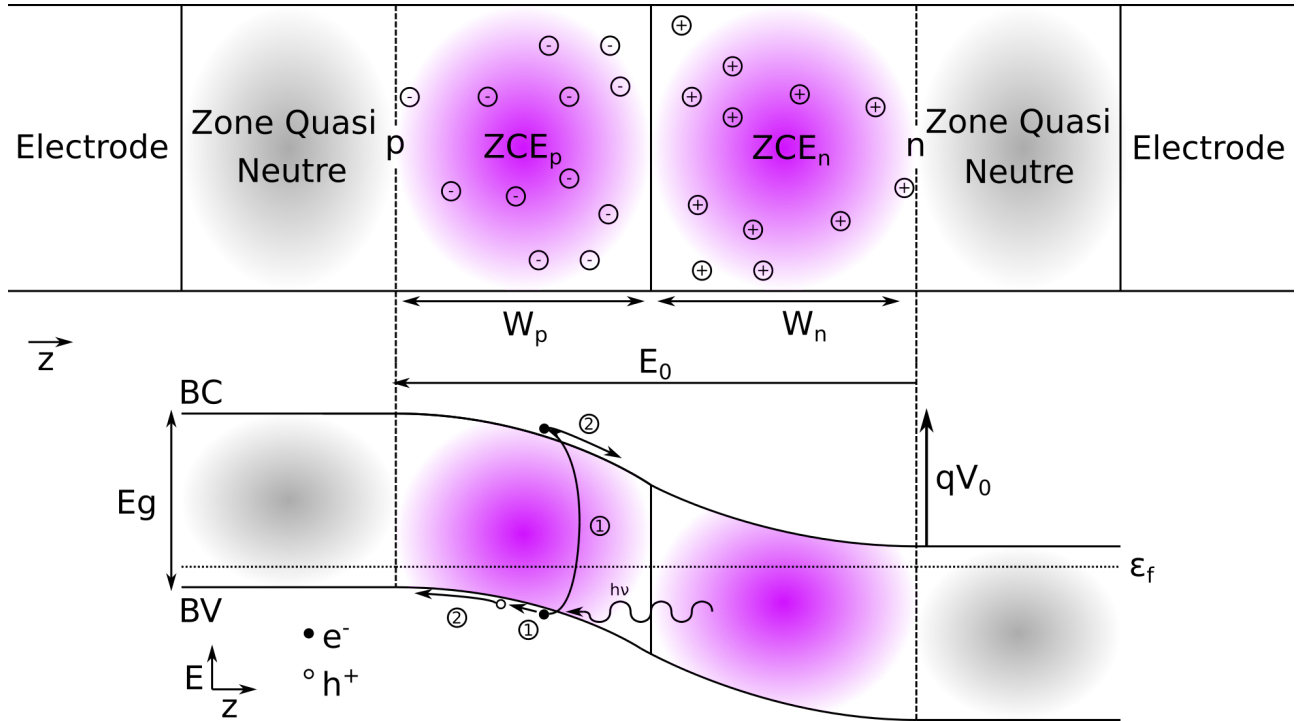


FIGURE 1.5 – Schéma de principe des structures de bandes d'une cellule photovoltaïque à homojonction sous éclairage.

L'autre semi-conducteur a pour rôle d'empêcher les recombinaisons des paires électrons trous ainsi photogénérées. En effet, lors de la mise en contact des parties n et p de cette jonction, les électrons, porteurs majoritaires du côté n diffusent vers le côté p et les trous porteurs majoritaires du côté type p diffusent vers le côté n en vue d'égaliser leurs potentiels chimiques en tout point du matériau. Les porteurs diffusant ainsi se recombinent avec leurs opposés, en excès, une fois la jonction passée. Ce phénomène conduit à la présence d'un gradient de donneurs ionisés du côté n et d'accepteurs ionisés du côté p. Il en résulte un champ électrique orienté de n vers p générant une force qui s'oppose à celle de la diffusion des porteurs. Ce champ électrique dépend du niveau de Fermi de chaque semi-conducteur et donc de leurs densités de dopant. L'énergie nécessaire aux porteurs pour franchir la barrière de potentiel est donnée par :

$$\varepsilon_0 = qV_0 = E_g - (\varepsilon_f^n + \varepsilon_f^p) = kT \ln\left(\frac{N_D N_A}{n_i^2}\right) \quad (1.2)$$

où ε_0 est l'énergie que les porteurs doivent fournir afin de franchir la barrière de potentiel qV_0 où q est la charge électrique élémentaire, V_0 la différence de potentiel engendrée par les charges fixes de part et d'autre de la jonction p-n, E_g l'énergie de gap, ε_f^n et ε_f^p les pseudo-niveaux de Fermi des semi conducteur n et p respectivement et N_D N_A les densités de donneur et d'accepteur respectivement.

La zone comprenant les ions fixes et dans laquelle le champ électrique interne est actif, se nomme la Zone de charge d'espace (ZCE) ou zone déplétée. En s'éloignant de la jonction, ce champ électrique baisse en intensité jusqu'à ce que celui-ci devienne nul aux bords des ZCE. Les courbures de bande sont d'autant plus abruptes que les densités de dopants sont élevées. Par conséquent, le champ électrique augmente, s'opposant d'autant plus fortement à la diffusion et les largeurs de ZCE diminuent. Les largeurs de ZCE sont reliées aux densités de dopants par la condition d'électro-neutralité :

$$qW_nN_A = qW_pN_D \quad (1.3)$$

où W_p, W_n sont les largeurs de ZCE des semi conducteurs de type p et n respectivement.

Dans ces zones, la probabilité de collection des porteurs est maximale car assistée par le champ électrique interne. Les zones allant des électrodes jusqu'à la ZCE sont nommées zones quasi neutres car il n'y a aucun champ électrique actif en absence de polarisation. Ainsi, la probabilité de collection des porteurs décroît progressivement de la limite de la ZCE/zone quasi-neutre aux électrodes et est fonction de la longueur de diffusion des porteurs. Cette probabilité étant d'autant plus élevée que la longueur de diffusion des porteurs est importante. En effet, toutes les paires électrons trous photogénérées ne sont pas extraites. À tout moment, des paires électrons trous s'annihilent en recombinaison entre elles. Le taux net de recombinaison $T(\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})$ rend compte du flux de porteurs photogénérés extrait vers le circuit externe :

$$T = G - R \quad (1.4)$$

Où G est le taux de génération ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) et R le taux de recombinaisons ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$).

Lorsque les paires électrons trous se recombinent, elles consomment des porteurs et par conséquent le phénomène de diffusion est ininterrompu. Il en résulte un courant de diffusion opposé au courant de dérive (courant extrait). La dynamique des porteurs composée de ces deux phénomènes est décrite par la relation suivante :

$$J_n = q[\mu_n N_D E_0 + D_n \frac{dN_D}{dx}] \quad (1.5)$$

$$J_p = q[\mu_p N_A E_0 - D_p \frac{dN_A}{dx}] \quad (1.6)$$

$$J = J_n + J_p \quad (1.7)$$

Avec μ_n, μ_p les mobilités des électrons et des trous, D_n, D_p les coefficients de diffusion des électrons et des trous et E_0 le champ électrique interne. Le premier terme des équations (1.5) et (1.6) correspond au courant de dérive et le second au courant de diffusion aussi appelé courant de recombinaison car les porteurs minoritaires passant la jonction se recombinent avec les porteurs majoritaires présents de l'autre côté.

1.2.2.1 Performances d'une cellule photovoltaïque.

Le rendement d'une cellule photovoltaïque correspond au pourcentage de puissance lumineuse incidente convertie en énergie électrique :

$$\eta = 100 \frac{P_{elec}}{P_{hv}} \quad (1.8)$$

Celui-ci possède une limite supérieure causée par les phénomènes de thermalisation et de recombinaisons. En effet, lorsqu'un photon transportant une énergie supérieure à l'énergie de gap est absorbé, la différence entre l'énergie du photon et l'énergie de gap est dissipée sous forme de phonons. Bien que certaines études visent à récupérer les porteurs avant la thermalisation afin de bénéficier de l'intégralité de l'énergie du photon absorbé [32], la rapidité du phénomène rend extrêmement complexe la mise au point d'une telle technologie [33].

Les recombinaisons limitent le rendement en consommant des porteurs photogénérés ce qui a pour effet d'augmenter le courant de recombinaison. Les recombinaisons prenant place dans une cellule solaire peuvent être de trois types ayant pour origine des phénomènes physiques différents. Celles-ci sont les recombinaisons radiatives, Auger et Shockley Read Hall (SRH). Le taux de recombinaison total est la somme de ces trois taux de recombinaisons :

$$R_{tot} = R_{rad} + R_{Auger} + R_{SRH} \quad (1.9)$$

Les taux de recombinaisons peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, pour un dispositif donné, le taux global de recombinaison est souvent limité par un des trois types de recombinaison. Celles-ci peuvent être classées en recombinaisons radiatives et non radiatives. Les premières ne peuvent être évitées, elle résultent de l'écart à l'équilibre thermodynamique des cellules. En effet, plus la densité de porteurs photogénérés est importante et plus le taux de recombinaisons radiatives l'est également :

$$T_{rad} = G - R_{rad} = B(np - n_i^2) \quad (1.10)$$

Où T_{rad} est le taux net de recombinaisons radiatives, B (s^{-1}) est la constante de recombinaison radiative qui dépend du semi-conducteur considéré, n et p sont les densités d'électrons et de trous associées au taux de génération G et n_i^2 la densité de porteurs intrinsèques.

Les recombinaisons Auger impliquent trois porteurs. Il s'agit également d'une transition de bande à bande mais dans ce cas, l'énergie issue de la recombinaison des porteurs est transmise sous forme d'énergie cinétique à un troisième porteur se trouvant à proximité de la zone de recombinaison. Celui-ci relaxe alors en émettant des phonons. Ces recombinaisons sont également intrinsèques et ont donc des coefficients de recombinaison Auger C_p et C_n pour les deux types de recombinaison Auger possible, C_p et C_n dépendent du matériau considéré :

$$T_{Auger} = (G - R_{Auger}) = C_p(p^2n - p_0^2n_0) + C_n(n^2p - n_0^2p_0) \quad (1.11)$$

Où C_p et C_n sont les coefficient de recombinaison Auger (s^{-1}) pour les deux types de transition possibles, n_0 p_0 les densité de porteurs à l'équilibre thermodynamique.

Pour les semi-conducteurs dopés et lorsqu'ils sont en régime de faible injection, les recombinaisons Auger via les porteurs minoritaires sont négligeables car ceux-ci sont en nombre très inférieur devant les porteurs majoritaires. Ainsi, pour un semi conducteur de type n, en considérant que $n \approx n_0 \approx N_D$:

$$T_{Auger,n} = C_n N_D^2 (p - p_0) \quad (1.12)$$

De même pour un semi conducteur de type p :

$$T_{Auger,p} = C_p N_A^2 (n - n_0) \quad (1.13)$$

Les recombinaisons Auger dépendent du carré de la densité de dopant et par conséquent ne sont significatives que pour de forts dopages ($N_D, N_A > 10^{18}, 10^{19} \text{cm}^{-3}$).

Enfin, les recombinaisons SRH résultent de la présence de niveaux d'énergie intragap occasionnés par des défauts structuraux ou des impuretés [109]. En effet, les défauts structuraux sont souvent électriquement actifs, ce qui se traduit par l'apparition de niveaux d'énergie, se situant quelquefois dans le gap. Ainsi 4 types de phénomènes résultent de l'interaction des porteurs avec ces niveaux d'énergie : la capture d'un électron ou d'un trou et l'émission d'un électron ou d'un trou. Lorsque deux porteurs de nature opposée se retrouvent simultanément sur un de ces niveaux, ils s'annihilent, ce sont les recombinaisons SRH. L'énergie correspondant à cette annihilation est communiquée à des phonons, les niveaux de défauts étant fortement couplés au réseau cristallin.

Tous les niveaux intragap ne laissent pas place à des recombinaisons SRH. Les niveaux suffisamment proches du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence ont une probabilité accrue de capturer des électrons et des trous respectivement. Ainsi, ils peuvent agir comme dopant en déplaçant le niveau de Fermi. Aussi, la probabilité de capture de trou dans le cas d'un niveau proche du minimum de la bande de conduction ou d'électrons dans le cas d'un niveau proche du maximum de la bande de valence est d'autant plus faible que le niveau énergétique du défaut est proche des bandes.

Les défauts laissant place à des recombinaisons SRH sont caractérisés par une section efficace. La probabilité de recombinaison est d'autant plus élevée que la section efficace du défaut est importante. Celle-ci est fonction du type de défaut et de la position du niveau d'énergie dans le gap. En effet, cette section efficace a tendance à être d'autant plus importante que le niveau d'énergie se situe au milieu du gap. De plus, le taux de recombinaison SRH dépend de la densité d'occupation des défauts. Lorsque les niveaux d'énergie ne sont occupés par aucun porteur, la durée de vie minimale de recombinaisons est :

$$\tau_{n0,p0} = \frac{1}{\sigma_d v_{n,p} N_D} \quad (1.14)$$

Avec $\tau_{n0,p0}$ (s) la durée de vie des porteurs, σ_d la section efficace (cm^2), $v_{n,p}$ est la vitesse thermique moyenne des porteurs et N_D la densité d'occupation des défauts (cm^{-3}).

En prenant en compte les densités d'occupation des défauts, le taux net de recombinaison SRH est :

$$T_{SRH_{\varepsilon_{def}}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0} [n + N_C \exp(-\frac{E_g - E_D}{kT})] + \tau_{n0} [p + N_V \exp(-\frac{E_D}{kT})]} \quad (1.15)$$

Où N_C et N_V sont les densités d'état effectives des bandes de conduction et de valence.

Cette équation montre la dépendance exponentielle du taux net de recombinaison SRH vis-à-vis de la position énergétique du défaut considéré. La figure 1.6 montre une représentation schématique des phénomènes causant une limitation du rendement des cellules photovoltaïques.

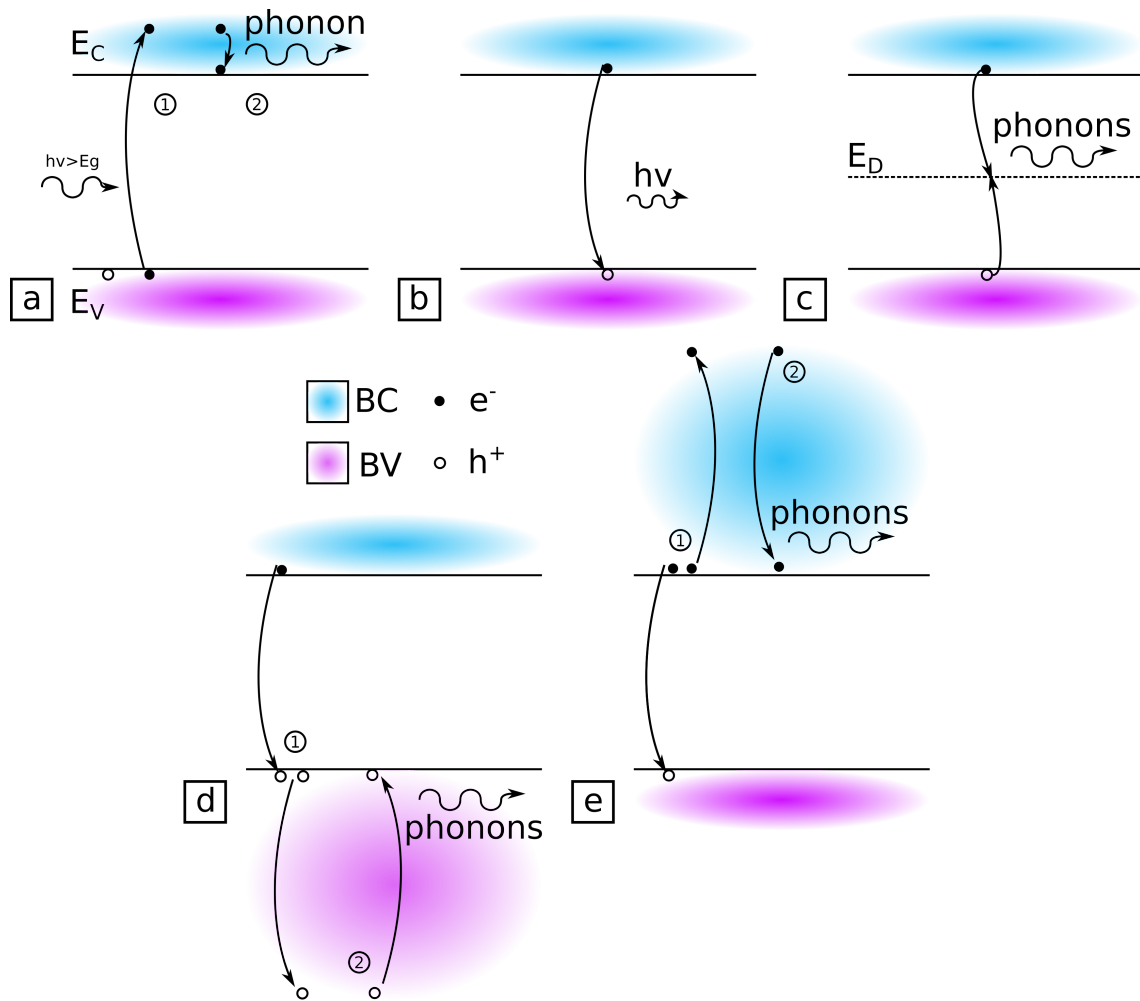


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des phénomènes causant la limitation du rendement des cellules photovoltaïques : a) Thermalisation : 1) Absorption d'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de gap 2) restitution de l'excès d'énergie sous forme de phonons. b) Recombinaison radiative. c) Recombinaison SRH d) Recombinaison Auger via les trous : 1) Recombinaison non radiative de bande à bande d'une paire électron trou, l'énergie est transmise à un trou de la bande de valence 2) Relaxation du porteur, l'énergie est dissipée sous forme de phonons. e) Recombinaison Auger via les électrons : 1) Recombinaison non radiative bande à bande d'une paire électron trou, l'énergie est transmise à un électron de la bande de conduction 2) Relaxation du porteur, l'énergie est dissipée sous forme de phonon.

1.2.2.2 Caractéristiques courant tension et modélisation d'une cellule photovoltaïque :

Le rendement des cellules photovoltaïques est obtenu à partir des caractéristiques courant tension ($I(V)$) :

$$\eta = 100 \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_{hv}} \quad (1.16)$$

où le V_{OC} (Voltage Open Circuit) est la tension en circuit ouvert de la cellule, le J_{SC} (Shunt Current Density) est la densité de courant de court circuit et le FF (Fill Factor) est le facteur de remplissage. La figure 1.7 montre les caractéristiques courant tension ainsi que la densité de puissance délivrée par la cellule :

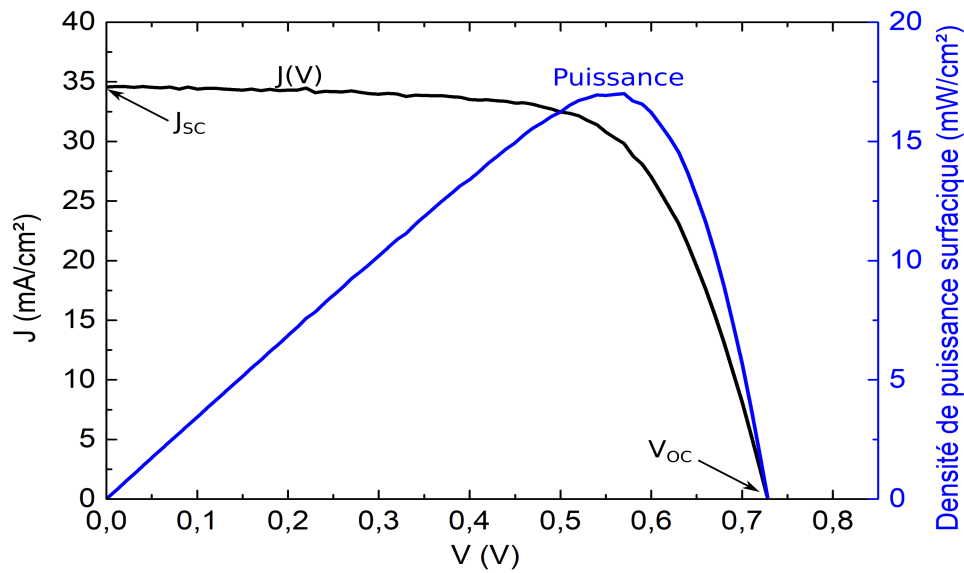


FIGURE 1.7 – Caractéristique courant tension et courbe de densité de puissance délivrée par une cellule photovoltaïque.

La tension en circuit ouvert est par définition la tension aux bornes de la cellule photovoltaïque sous éclairage en circuit ouvert ($I = 0A$). Au sein de la cellule, les courants partiels J_n et J_p sont non nul mais la résultante globale J est nulle. Dans ces conditions, le V_{OC} peut s'exprimer en fonction des pseudo-niveaux de Fermi des zones n et p pris aux interfaces avec les électrodes :

$$V_{OC} = \frac{1}{q} (E_f^n - E_f^p) \quad (1.17)$$

où E_f^n et E_f^p sont les pseudo-niveaux de Fermi des zones n et p respectivement.

La densité de courant court circuit est la densité de courant qui circule dans la cellule solaire lorsque elle est en court-circuit ($V = 0V$). En supposant un cas idéal où l'ensemble des photons est absorbé et où les paires électrons-trous photogénérés sont toutes collectées, la densité de courant de court circuit est donnée par :

$$J_{SC} = q \int_{\lambda=\lambda_{eg}}^{\lambda=\infty} I_S(\lambda) \frac{\lambda}{h\nu} d\lambda \quad (1.18)$$

où q est la charge élémentaire, $I_S(\lambda)$ l'irradiance solaire et λ est la longueur d'onde du photon considéré.

Toutefois, cette expression n'est valable que pour une cellule parfaite. Dans le cas d'une cellule réelle, toutes les paires électron trou photogénérées ne sont pas collectées. En effet, une partie de celles-ci se recombinent selon les mécanismes présentés dans la section précédente. Ainsi, le courant de court circuit est la résultante du taux net de recombinaison de la couche tampon et de l'absorbeur :

$$J_{SC} = q \left[\int_{e_p} T_P dx + \int_{e_n} T_n dx \right] \quad (1.19)$$

où T_P et T_n sont les taux net de recombinaison pour les couches d'absorbeurs et tampon respectivement.

Enfin, le facteur de remplissage (FF) est le rapport du produit courant tension au point de puissance maximale divisé par le produit du courant de court circuit et de la tension en circuit ouvert :

$$FF = 100 \frac{J_{PM} V_{PM}}{J_{SC} V_{OC}} \quad (1.20)$$

Par ailleurs, une corrélation peut être établie, dans l'hypothèse d'une cellule solaire parfaite, entre le facteur de remplissage et sa tension en circuit ouvert [114] :

$$FF = \frac{\frac{qV_{OC}}{AkT} - \ln\left(\frac{qV_{OC}}{AkT} + 1\right)}{\frac{qV_{OC}}{AkT} + 1} \quad (1.21)$$

Cette corrélation montre que le facteur de remplissage devrait augmenter avec un V_{OC} croissant. Par conséquent une énergie de gap d'absorbeur élevée devrait positivement impacter le FF tous autres facteurs égaux par ailleurs.

Les cellules photovoltaïques peuvent être modélisées par un schéma électrique équivalent. Dans le cas d'une cellule parfaite, ce schéma comprend un générateur de courant qui correspond au courant photogénéré en parallèle avec une diode. Dans le cas de cellules réelles, deux résistances sont ajoutées afin de rendre compte des écarts à l'idéalité. L'une d'elle est placée en série (R_s) rend compte des pertes résistives, la seconde placée en parallèle (R_{sh}), rend compte des pertes de courant occasionnées par toute autre possibilité telle que les fuites de courant, les recombinaisons etc. La figure 1.8 montre le schéma électrique équivalent :

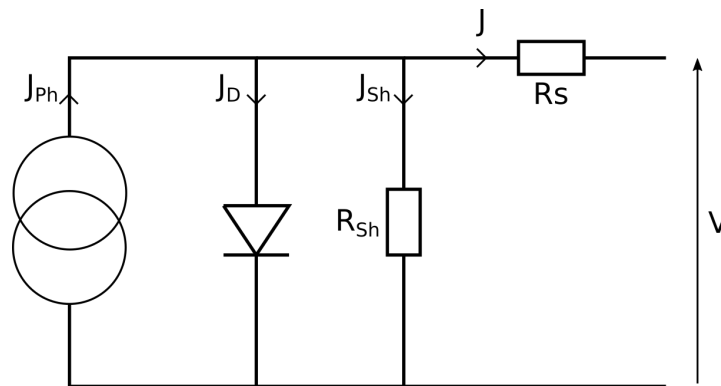


FIGURE 1.8 – Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Ainsi, cette modélisation conduit à l'équation permettant de décrire les caractéristiques $J(V)$:

$$J = J_D - J_{Sh} - J_{Ph} = J_0 \left[e^{\left(\frac{q(V - R_S J)}{A k T} \right)} - 1 \right] - \frac{V - R_S J}{R_{sh}} - J_{Ph} \quad (1.22)$$

où J est la densité de courant extraite J_D est la densité de courant de diode, J_{Sh} est la densité de courant de fuite, A le facteur d'idéalité de la diode, J_{Ph} la densité de courant photogénéré et J_0 la densité de courant inverse de saturation.

Les recombinaisons se produisant au sein des cellules consomment des porteurs et par conséquent la diffusion de ceux-ci n'est pas arrêtée par une équirépartition de charge dans la cellule. Ainsi, le courant de diode est fonction du taux net de recombinaison. Ce courant varie exponentiellement avec la tension appliquée due à l'augmentation de la densité de porteurs ionisés résultante. Il est pondéré par le facteur d'idéalité de la diode A , compris entre 1 pour une diode parfaite où seules des recombinaisons radiatives se produisent et 2 pour une diode présentant de nombreux défauts structuraux ou impuretés conduisant à des recombinaisons de type SRH [115]. Il arrive que ce facteur soit supérieur à 2, dans ce cas, cela signifie soit que les recombinaisons sont assistées par effet tunnel, soit que le modèle de diode pour une simple jonction ne permet plus de décrire la complexité du matériau considéré [29]. En effet, dans le cas de cellules constituées de matériaux polycristallins, chaque grain peut être vu comme une diode et par conséquent, ce modèle peut ne pas être adapté pour décrire les phénomènes physiques prenant place dans de telles cellules. Plus le courant inverse de saturation est faible, meilleurs sont les rendements des cellules. Cela peut paraître surprenant que le facteur d'idéalité d'une diode présentant de nombreux défauts tende vers 2 car celui-ci abaisse le courant de diode, à une tension donnée, en comparaison avec une diode parfaite. En réalité, une augmentation du facteur d'idéalité s'accompagne d'une augmentation du courant de saturation. Celui-ci pouvant varier sur plusieurs ordres de grandeur. Il est défini comme suit :

$$J_0 = J_{00} \exp\left[-\frac{E_g}{A k T}\right] \quad (1.23)$$

Avec J_{00} le préfacteur de courant inverse de saturation et E_g l'énergie d'activation de la diode.

Pour des cellules photovoltaïques de qualité cristalline égale, le courant de saturation augmente avec la densité de porteurs car le taux net de recombinaison dépend de ces densités.

1.2.3 Cellules photovoltaïques tandem et multi-jonction

Afin d'augmenter les rendements des cellules photovoltaïques au-delà de la limite de Shockley-Queisser (limite théorique de rendement pour une monojonction), une possibilité consiste à faire des cellules photovoltaïques tandem ou multi-jonctions. En effet, le dernier record mondial de rendement a été obtenu pour une cellule composée de 6 jonctions (47.1% sous 143 soleils, 39.2% sous 1 soleil) [44]. De par leurs puissances massiques élevées, ces cellules sont principalement destinées au domaine de l'aérospatial. L'architecture typique des cellules photovoltaïques multi-jonctions destinées à l'aérospatial est composée d'une triple-jonction Ge/GaAs/GaInP sur substrat de germanium et leurs efficacités peuvent atteindre 32% (voir Azurspace.com). L'empilement des cellules photovoltaïques de différentes énergies de gap permet ainsi d'accroître la gamme de photons absorbés tout en additionnant les tensions de fonctionnement des cellules comme le montre la figure 1.9. Toutefois, la quantité de porteurs collectée est limitée par la cellule ayant le plus faible courant à moins que ce dernier ne soit directement collecté sur chacune des cellules constitutives de la cellule photovoltaïque multi-jonctions. Cependant, cette possibilité rend la technologie de production plus complexe à mettre en oeuvre. Nous verrons dans le chapitre 3 que la profondeur d'absorption des photons dépend de leurs énergies à travers la loi de Beer Lambert. Ainsi, les photons de haute énergie sont absorbés en surface tandis que ceux de basse énergie sont absorbés en profondeur. De fait, l'amélioration des absorbeurs à grand gap peut également contribuer à améliorer les cellules photovoltaïques tandem ou multijonction en étant un matériau de choix pour les cellules supérieures. La figure 1.9 issue de [44] montre l'architecture de la cellule photovoltaïque multi-jonction détenant le record mondial de rendement.

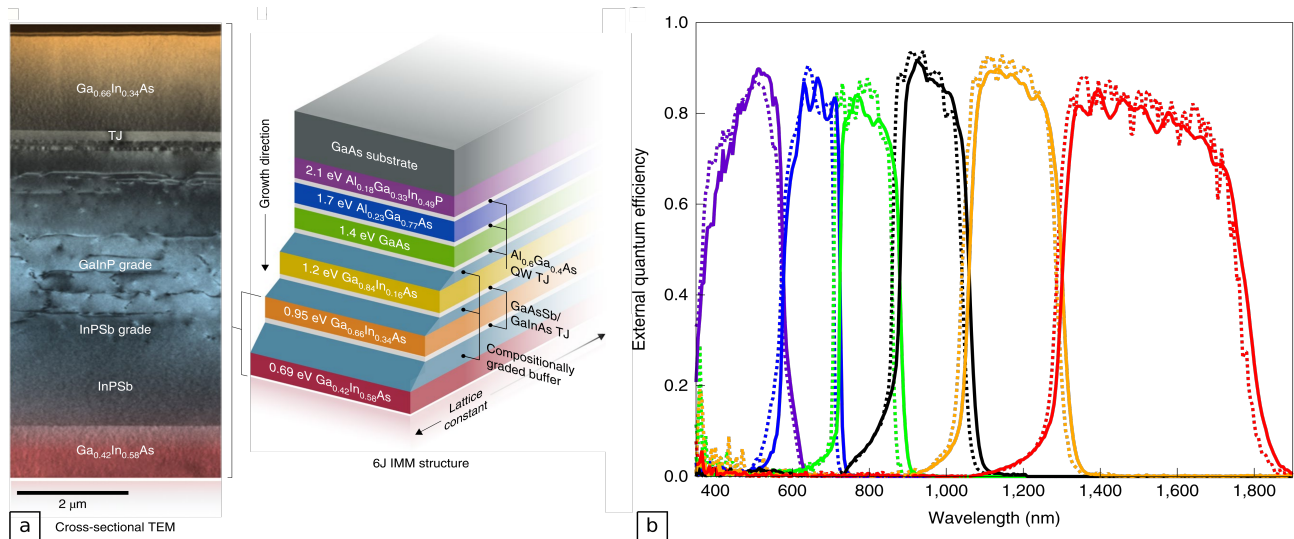


FIGURE 1.9 – Architecture de la cellule multijonction détenant le record mondial de rendement (47.1% sous 143 soleils, 39.2% sous 1 soleil) et spectre d'efficacité quantique externe correspondant. Figures issues de [44].

1.3 Cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)})\text{Se}_2$

Le $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)})\text{Se}_2$ est un semi-conducteur à gap direct et à fort coefficient d'absorption résultant d'une solution solide de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 complètement miscible. L'intégralité du rayonnement solaire absorbable peut l'être avec seulement $2\ \mu\text{m}$ de matériau. Les rendements records sont obtenus pour la composition $x = 0,35$ correspondant à une énergie de gap de $1.2\ \text{eV}$. L'architecture classique des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est la suivante : $\text{SLG}/\text{MoSe}_2/\text{Mo}/\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}:\text{i}/\text{ZnO}:\text{Al}$.

Nous aborderons en détail les différentes couches constitutives des cellules dans le chapitre suivant. La figure 1.10 montre une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec la description des couches correspondantes.

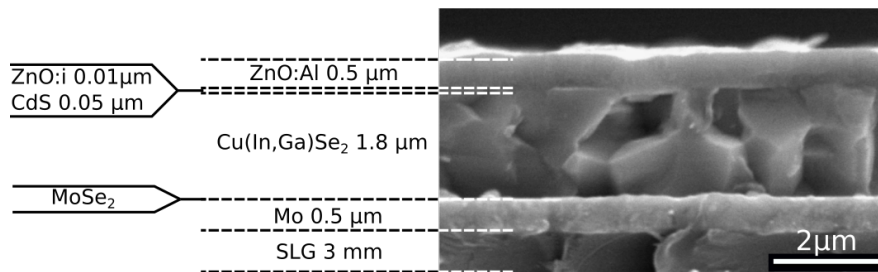


FIGURE 1.10 – Image MEB d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec la description des couches constitutives.

Les cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)})\text{Se}_2$ sont constituées de couches minces et n'ont par conséquent aucune tenue mécanique, c'est pourquoi elles nécessitent un substrat. La plupart des cellules à haute efficacité sont obtenues sur des substrats de verre silico sodo calcique (SLG pour Soda Lime Glass). Nous verrons dans le chapitre suivant que ce substrat est utilisé pour son coefficient de dilatation thermique adapté, les alcalins qu'il contient mais également son faible coût. Par ailleurs, la faible épaisseur des couches permet d'obtenir des cellules photovoltaïques sur des substrats flexibles. Les plus couramment utilisés sont les substrats à base polymères tels que le Polyimide (PI) ou à base de feuilles métalliques tels que l'acier inoxydable ou de titane. La figure 1.11 montre des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sur substrat de PI et sur substrat de SLG.

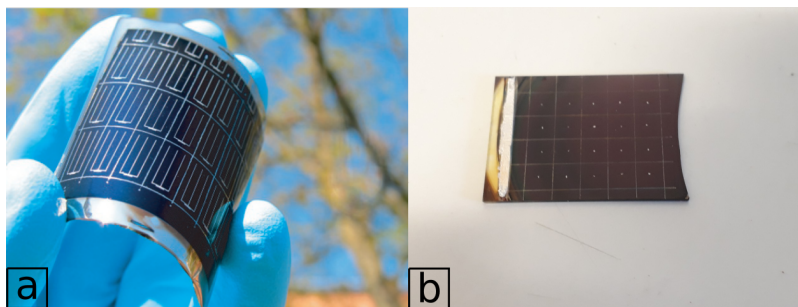


FIGURE 1.11 – Cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a) sur substrat flexible de polyimide (PI) (image issue de [21]). b) sur substrat de verre silico-sodo-calcique (SLG) (croissance effectuée au cours de ma thèse au L2C).

1.3.1 Propriétés cristallographique

1.3.1.1 Structure cristalline

Le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est un semi conducteur de la famille des chalcopyrites $A^I B^{III} C_2^{VI}$. Il cristallise dans un réseau tétragonal du groupe d'espace $\bar{1}42D$. La maille de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ peut être vue comme l'empilement de deux mailles cubiques de type ZnS blende ou encore de deux réseaux cubiques face centrée dans lesquels un atome de sélénium occupe un site tétraédrique sur deux. Dans ce sous réseau tétraédrique formé par $C^{VI} A_n^I B_{4-n}^{III}$, la règle de l'octet est respectée pour $n = 2$ minimisant de fait l'énergie interne du système [138].

De par la différence des longueurs de liaison $C^{VI} - A^I$ et $C^{VI} - B^{III}$, ce système cristallin présente une distortion tétraédrique ($c/a \neq 2$) excepté pour $x = 0.25$. Les paramètres de maille décroissent linéairement avec la teneur en Gallium avec une décroissance de c plus abrupte que a [129]. Ainsi pour $x < 0.25$, la distortion tétraédrique est positive alors que pour $x > 0.25$ celle-ci devient négative :

$$a = 5.782 - 0.17x \quad (1.24)$$

$$c = 11.619 - 0.589x \quad (1.25)$$

Les paramètres de maille évoluent également avec le taux de Cuivre. Ils diminuent lorsque la couche est déficiente en cuivre [3]. La figure 1.12 montre une maille de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ainsi que l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de Gallium.

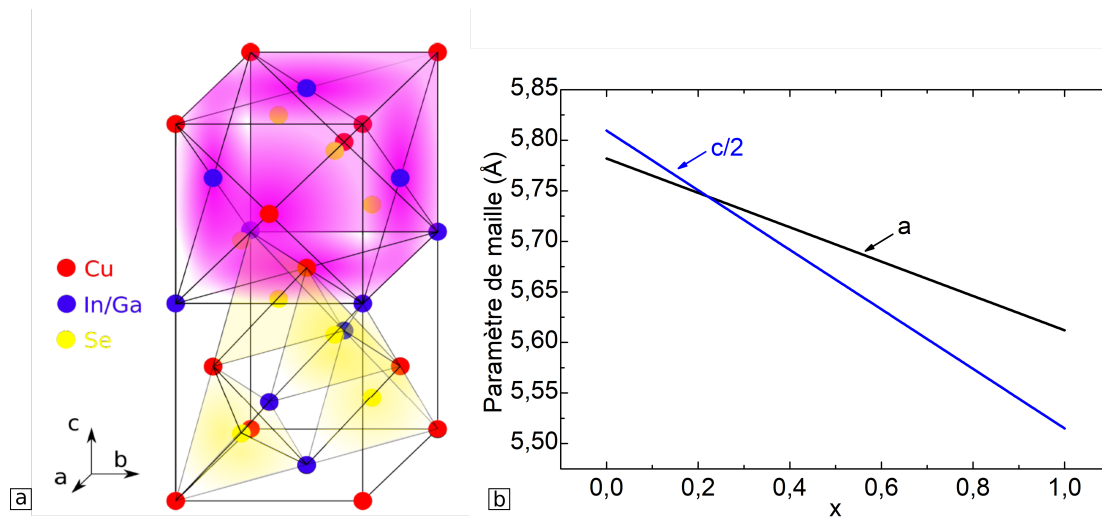


FIGURE 1.12 – a) Maille de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pouvant être vue comme l'empilement de deux mailles de type sphalérites ou de deux réseaux cubiques face centrée dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de sélénium. b) Évolution des paramètres de maille avec la teneur en Gallium.

1.3.1.2 Le Cu(In,Ga)Se₂, un composé lacunaire.

Le Cu(In,Ga)Se₂ est un quaternaire, par conséquent, il présente une grande variété de défauts ponctuels possibles. Outre les défauts ponctuels que sont les lacunes, les défauts interstitiels ou les antisites, certains défauts de charge opposée s’assemblent pour former des complexes. La densité du défaut considéré dépend de son enthalpie de formation ΔH_f . Au plus l’enthalpie de formation du défaut considéré est élevée, au moins la probabilité de présence de ce défaut l’est dans la structure finale. L’enthalpie de formation des défauts dépend des conditions de croissance, plus particulièrement, elle dépend des potentiels chimiques des atomes et lorsque les défauts sont chargés, de l’énergie de Fermi. Il est possible d’effectuer des calculs ab initio à partir de ces considérations thermodynamiques en utilisant la technique de la “supercell approach”, dont le principe repose sur un bilan énergétique d’une structure comprenant un certain nombre de mailles. Le ΔH_f du défaut considéré est alors obtenu en faisant la différence entre l’enthalpie de formation d’une maille sans défaut et l’enthalpie de formation de cette maille comprenant le défaut [146]. Dans cette approche thermodynamique, les structures comprennent un nombre de maille suffisant pour qu’il y ait un minimum d’interactions entre les défauts considérés. Les résultats sont à prendre avec précaution compte tenu du domaine de calcul extrêmement restreint sur lesquels ces phénomènes sont étudiés (de l’ordre de quelques mailles) devant la complexité que pose le système réel avec un nombre d’atomes supérieur à 10^{23}cm^{-3} , et du nombre d’hypothèses formulées pour parvenir aux résultats. Cependant, cette approche permet de voir l’impact des conditions de croissance sur la structure finale. En effet, nous verrons dans le prochain chapitre qu’en fonction du procédé de croissance utilisé, la stoechiométrie du matériau peut considérablement varier lors de la croissance en fonction de l’étape considérée entraînant la formation de structures complètement différentes du point de vue des défauts. En conséquence, les caractéristiques électroniques peuvent radicalement changer.

D’après les calculs présentés dans la littérature, l’enthalpie de formation du CuInSe₂ serait comprise entre -1.8eV [34] et -2eV [146]. Par ailleurs, ces calculs prédisent que certains défauts possèdent une très faible enthalpie de formation pouvant même être nulle en fonction du niveau de Fermi. C’est le cas des lacunes de Cuivre V_{Cu} ou du complexe $[2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}]^0$. Zhang et al expliquent ainsi l’existence de composés lacunaires ordonnés (ODC pour ordered defect compounds) par la récurrence du complexe $[2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}]^0$ toutes les n mailles [146]. Le tableau 1.2 rassemble la stoechiométrie des ODC en fonction de la récurrence du complexe $[2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}]^0$ toutes les n mailles.

n	4	5	7	9
Stoechiométrie	CuIn ₅ Se ₈	CuIn ₃ Se ₅	Cu ₂ In ₄ Se ₇	Cu ₃ In ₅ Se ₉

TABLE 1.2 – Stoechiométrie des ODC en fonction de la récurrence du complexe de défaut $[2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}]^0$ toutes les n mailles

1.3.2 Propriétés optoélectroniques

Cette section est dédiée à l'étude des propriétés optoélectroniques du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Partant des propriétés des cellules à base de CuInSe_2 , l'effet de l'ajout de Ga est analysé à travers une étude bibliographique.

1.3.2.1 Cellules solaire à base de CuInSe_2

Les défauts présents dans la couche de l'absorbeur occasionnent des niveaux énergétiques dans le gap qui peuvent avoir, en fonction de leurs positions, des effets bénéfiques ou néfastes sur le dispositif final. En effet, comme mentionné dans la section 1.2.2.1., en fonction de la position du niveau d'énergie relative au maximum de la bande de valence, celui-ci peut agir comme dopant si il est suffisamment proche ou comme un centre de recombinaison SRH si il est éloigné. Typiquement l'ordre de grandeur pour que le niveau soit considéré comme dopant est de 25 meV (énergie thermique à température ambiante) voir au dessus car la température des cellules en fonctionnement peut être plus élevée. A partir de la méthode de calcul ab initio présentée dans la section précédente, les positions énergétiques occasionnées par les défauts ponctuels ont été calculées. La figure 1.13 rassemble ces résultats.

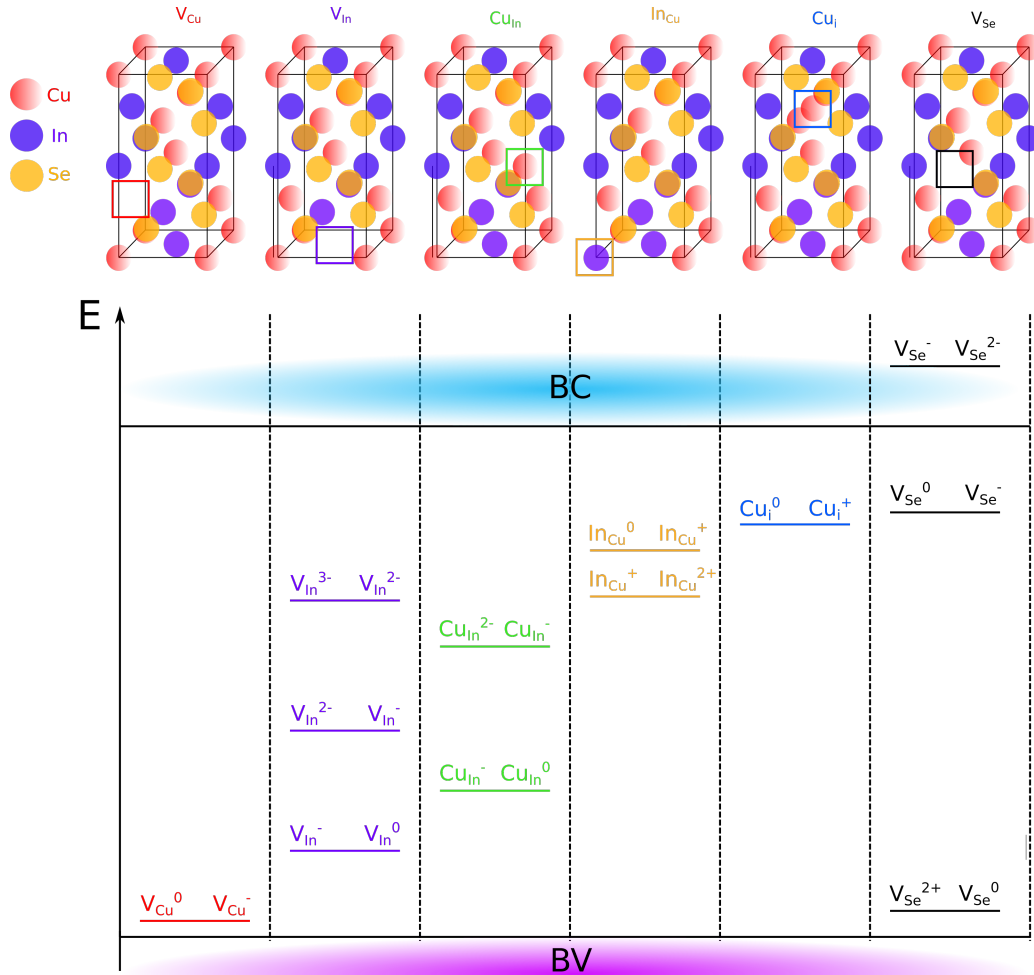


FIGURE 1.13 – Représentation cristallographique des défauts ponctuels du CuInSe_2 avec leurs énergies d'activation. Résultats issus de [146, 34].

À partir de la figure 1.13, nous pouvons constater d'importantes différences de la position du niveau d'énergie intragap en fonction du type de défaut considéré. Une fois de plus, ces calculs ne rendent pas compte de la réalité en ce sens que le système est simplifié à l'extrême et comporte de nombreuses hypothèses. Toutefois, ils permettent d'obtenir une idée de l'influence des défauts ponctuels sur les caractéristiques électroniques du dispositif. Ainsi, d'après ces calculs, les lacunes de cuivre pourraient jouer le rôle de dopant de type p. Théoriquement, il est possible d'obtenir du CuInSe_2 de type n ou de type p. Le CuInSe_2 de type n s'obtiendrait en dopant le matériau avec des halogènes [76]. Dans les conditions de croissance en vue d'obtenir une couche d'absorbeur, aucun dopant n'est ajouté et le CuInSe_2 est de type p.

Expérimentalement, deux défauts profonds sont couramment observés par DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), AS (Admittance Spectroscopy) et MPC (Modulated PhotoCurrent) [15]. Ces défauts ont été nommés N1 et N2. Le premier est dispersé en énergie allant de $E_c - 0.1$ eV à $E_c - 0.25$ eV. Il agit comme un piège des porteurs minoritaires et serait localisé proche de l'interface $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ [2], il serait identifié comme étant le résultat des lacunes de Sélénium. Le second N2, est situé à $E_v + 0.35$ eV. Il agit comme un défaut profond et serait situé dans le volume du Cu(In,Ga)Se_2 [135].

Par ailleurs, l'énergie de gap du CuInSe_2 est de 1.02 eV, celle du CdS est de 2.4 eV. Une fine couche d'ODC est observée à l'interface $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ [117]. Cette couche possède un gap de 1.3 eV. L'étude du dispositif par XPS/UPS (X-ray photoelectron spectroscopy/Ultraviolet photoelectron spectroscopy) a permis de déterminer les positions relatives du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction de chacune des couches [118]. La figure 1.14 montre une représentation schématique du diagramme de bandes d'une cellule photovoltaïque à base de CuInSe_2 avec les positions relatives de bandes de conduction et de valence.

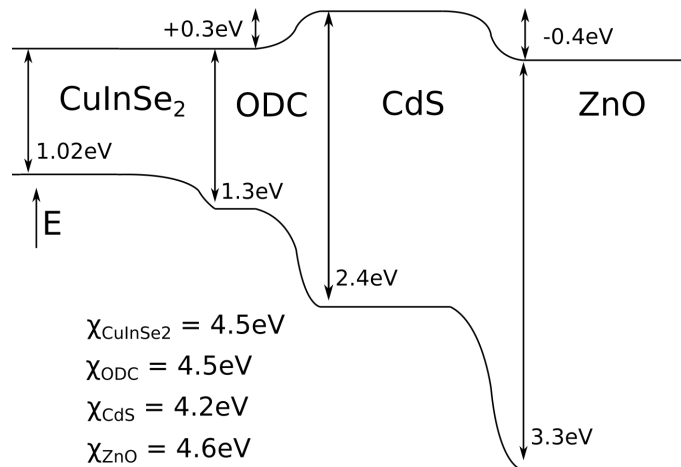


FIGURE 1.14 – Représentation schématique du diagramme de bandes d'une cellule photovoltaïque à base de CuInSe_2 avec les positions relatives des bandes de valence et de conduction. (Données issues de [118]).

La fine couche d'ODC qui se situe à l'interface $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ possède la même affinité électronique que le CuInSe_2 . Ainsi, l'interface $\text{CuInSe}_2/\text{ODC}$ présente un offset de bande de valence bénéfique pour la minimisation des recombinaisons d'interface. Par ailleurs, l'offset de bande de conduction ODC/CdS de +0.3 eV permet également une diminution des recombinaisons d'interface via une inversion de type p vers n à l'interface [113].

1.3.2.2 Effet de l'ajout de Gallium sur les propriétés optoélectroniques

L'énergie de gap du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ augmente avec un taux de Gallium croissant. Cette évolution présente un écart à la linéarité quantifié par une variable b (b pour bowing formalism). Les travaux présentés dans la littérature donnent une valeur de b comprise entre 0.15 et 0.24 eV [141]. Partant de 1.02 eV pour le CuInSe_2 , l'énergie de gap atteint 1.67 eV pour le CuGaSe_2 :

$$E_g = (1 - x)E_{g\text{CuInSe}_2} + xE_{g\text{CuGaSe}_2} - bx(1 - x) \quad (1.26)$$

L'augmentation de l'énergie de gap est principalement liée à une augmentation du minimum de la bande de conduction. En effet, l'énergie du maximum de la bande de valence est attribuée à l'interaction de l'orbitale d du cuivre avec l'orbitale p du sélénium [135]. Par conséquent, le taux de Gallium n'a presque aucun impact sur l'énergie du maximum de la bande de valence. L'évolution du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction a été étudiée via l'évolution de la position du niveau d'énergie du défaut N2 dans une série de cellules à base de $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)},\text{Ga}_{(x)})\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ en faisant varier x et y [135]. Les résultats montrent un décalage du maximum de la bande de valence de -0.036 eV entre le CuInSe_2 et le CuGaSe_2 . L'offset de bande de valence est plus important entre $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)},\text{Ga}_{(x)})\text{Se}_2$ et $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)},\text{Ga}_{(x)})\text{S}_2$, où ce dernier est de 0.23 eV et est constant quelque soit le taux de gallium. Ces observations confirment l'hypothèse selon laquelle l'énergie du maximum de la bande de valence serait attribuée à l'interaction $\text{Cu}-d$ $\text{S}/\text{Se}-p$. Par conséquent, l'offset de bande de conduction de l'interface $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ évolue de manière quasi identique à l'évolution de l'énergie de gap. Par ailleurs, la fine couche d'ODC disparaîtrait pour des cellules ayant un taux élevé de Gallium. Les densités des défauts N1 et N2, diminuent de $x = 0$ à $x = 0.35$ puis augmentent jusqu'à $x = 1$ [52, 38, 102]. La largeur de ZCE diminue avec un taux de Gallium croissant indiquant un dopage plus important [96].

L'élévation de l'énergie de gap avec le taux de Gallium s'accompagne d'un décalage vers les courtes longueurs d'ondes du coefficient d'absorption. Des mesures des coefficients n et k ont été effectuées par ellipsométrie dans diverses études [4, 93, 84]. Bien que ce type de mesure soit indirecte et que les valeurs des coefficients diffèrent légèrement d'une étude à l'autre à proximité de l'énergie de gap, toutes montrent ce décalage. La figure 1.15 montre le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et du taux de gallium d'après les données issues de l'étude [84] avec une extrapolation entre les taux de gallium mesurés.

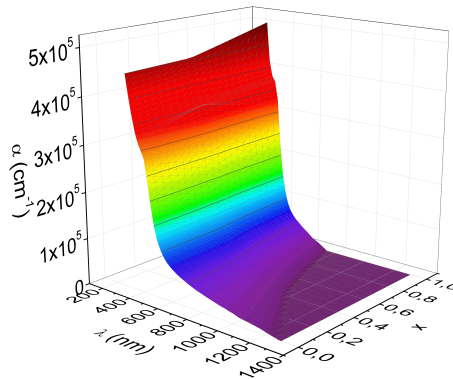


FIGURE 1.15 – Coefficients d'absorption en fonction du taux de Gallium et des longueurs d'onde des photons incidents. Données issues de [84] avec extrapolation linéaire du coefficient pour les taux de Gallium non mesurés.

1.3.2.3 Caractéristiques J(V) et taux de Gallium

Alors qu'en théorie, les rendements des cellules photovoltaïques ne devraient pas diminuer avec une augmentation de l'énergie de gap des absorbeurs jusqu'à 1.4 eV ($x = 0.7$), les rendements records expérimentaux des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sont enregistrés pour une composition de $x = 0.35$ ($E_g = 1.2$ eV). Théoriquement, le rendement devrait continuer de croître avec l'ajout de gallium, ce qui n'est pas le cas. La chute de rendement observée est causée par une stagnation du V_{OC} et une chute du FF. Plusieurs raisons ont été avancées dans la littérature pour expliquer ces observations. Tout d'abord, nous avons vu que la densité de défauts est minimale pour une composition de $x = 0.35$ et augmente pour des compositions supérieures [52, 102]. De plus, la taille des grains constitutifs de la microstructure des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ diminue ce qui a pour conséquence d'augmenter la densité de joints de grains [1]. Ces deux éléments concourent à l'augmentation de la densité de centres de recombinaison au sein de la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Par ailleurs, l'offset de bande $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ évolue défavorablement vis-à-vis des recombinaisons d'interface lorsque le taux de gallium augmente. En effet, cet offset est de +0.3 eV pour le CuInSe_2 provoquant une inversion de type p vers n à l'hétérojonction [60]. Or comme nous l'avons vu auparavant, l'augmentation de l'énergie de gap avec le taux de gallium cause principalement une élévation du minimum de la bande de conduction [135]. Par conséquent, cette inversion de type à l'interface est perdue augmentant de fait la probabilité de recombinaisons d'interface. Ainsi, ces éléments causent une chute de la tension en circuit ouvert des cellules. Par ailleurs, la diminution de la largeur de ZCE ainsi que du libre parcours moyen des porteurs rend leurs collections fortement dépendantes de la tension appliquée causant les pertes du facteur de remplissage observées [96].

La figure 1.16a issue de [52] montre l'évolution de la densité de défauts déterminée par AS ainsi que la perte de V_{OC} occasionnée vis-à-vis du V_{OC} maximal théorique et la figure 1.16b issue de [1] montre l'évolution de la taille des grains ainsi que de la distorsion tétraédrique en fonction du taux de gallium.

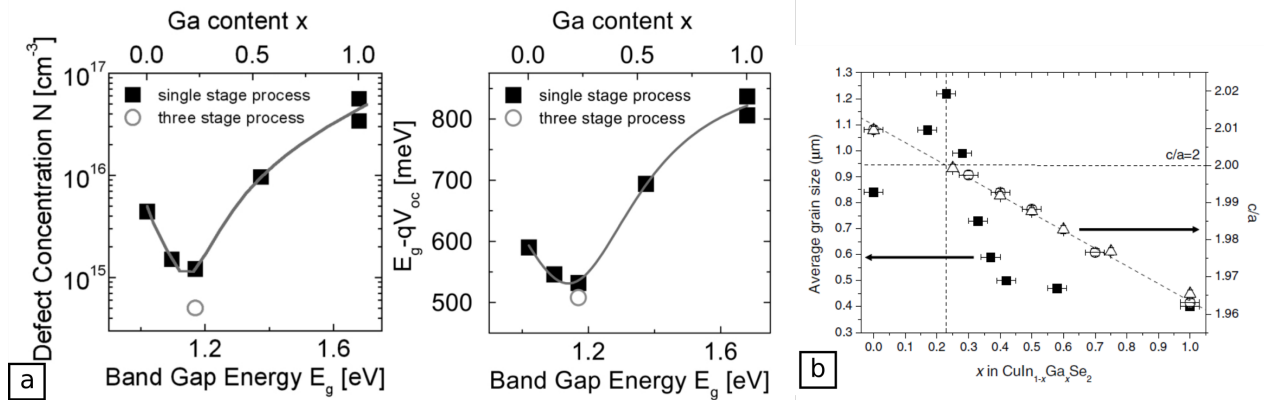


FIGURE 1.16 – a) Évolution de la densité de défauts en fonction du taux de gallium déterminée par spectroscopie d'admittance et indicateur des pertes de V_{OC} vis-à-vis du V_{OC} maximal théorique. (figures issues de [52]) b) Évolution de la taille des grains déterminée par EBSD ainsi que de la distorsion tétraédrique en fonction du taux de gallium (figure issue de [1]).

1.4 Conclusion

Les cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ admettent un optimum de rendement pour une teneur en gallium s'élevant à 35% des éléments III ($x = 0.35$). Bien qu'en théorie, ce rendement devrait continuer de croître jusqu'à $x = 0.7$, expérimentalement, l'ajout de gallium se traduit invariablement par une baisse des rendements principalement causée par une stagnation du V_{OC} et une baisse du FF.

La plupart des études menées sur l'évolution des propriétés structurales et opto-électroniques en fonction du taux de gallium le sont pour des cellules dont la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est effectuée sur substrat de SLG. Ce dernier, de par ses propriétés thermomécaniques, limite la température de croissance à 600°C . Par conséquent les croissances sont effectuées à une température constante ($T < 600^\circ\text{C}$) indépendamment de la teneur en gallium.

La température de croissance, qui permet la diffusion des éléments déposés sur le substrat en vue de former le cristal est un paramètre fondamental vis-à-vis de la qualité cristalline et de la microstructure du matériau obtenu. Pour illustrer ce propos, l'étude menée par Tchounkeu et al. [131] sur les propriétés optiques de GaN a montré qu'une augmentation de la température de croissance de l'ordre de 3% (de 950°C à 980°C) conduit à une amélioration de la structuration ainsi qu'à une importante réduction de la largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence. Ceci traduit une forte réduction des défauts électriquement et optiquement actifs.

La température de croissance idéale pour un matériau donné est fonction des éléments constitutifs de ce dernier. En effet, les atomes diffusent au sein du cristal par des ruptures successives de liaisons chimiques qu'ils forment initialement avec leurs plus proches voisins. Ainsi, l'énergie thermique nécessaire pour rompre ces liaisons est fonction des énergies de liaison mises en jeu. Celles-ci dépendent de la configuration électronique des atomes impliqués. En effet, plus les électrons de valence sont écrantés par les électrons de coeur et moins les atomes sont fortement liés. Par conséquent, la diffusion du gallium dans une matrice donnée nécessite une énergie thermique plus élevée que la diffusion de l'indium dans ce même matériau. Cet effet a été expérimentalement observé pour d'autres alliages à base d'éléments III tels que $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{As}$. En effet, l'étude menée par Morkoç [86] a montré que l'élévation de la température de croissance optimale pour GaAs (550°C - 650°C) à 750°C lorsque de l'aluminium est ajouté se traduit par une amélioration de la qualité cristalline de l'alliage. L'aluminium et le gallium sont isovalents. Toutefois, le gallium possède une couche électronique supplémentaire complètement remplie qui écrante d'avantage ses électrons de valence en comparaison avec l'aluminium. Par conséquent, l'énergie thermique nécessaire pour obtenir une qualité cristalline équivalente s'en trouve augmentée lorsque l'aluminium remplace le gallium.

A partir de ces exemples et des éléments évoqués plus haut, nous pouvons penser qu'une température de croissance de 600°C est optimale pour la composition $x = 0.35$ mais insuffisante pour des teneurs en gallium plus élevées. Par ailleurs, dans l'étude initiée par Contreras et al [28], un substrat de verre spécialement élaboré, (possédant un coefficient de dilatation thermique proche de celui du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et contenant des alcalins), a été utilisé en vue d'élever la température de croissance à 650°C . Une campagne de croissance à taux de gallium variable a été menée à cette température. Les résultats montrent une nette amélioration du rendement des cellules de composition $x > 0.35$ principalement causée par une augmentation du V_{OC} . La caractérisation des cellules montre une amélioration de la cristallinité aboutissant à une baisse de la densité de centres de recombinaison. Malgré cette amélioration, le V_{OC} stagne pour des cellules d'énergie de gap supérieures à 1.3 eV. Se pourrait il que la température de croissance optimale pour une énergie de gap de 1.4 eV soit supérieure à 650°C ?

Le but de cette thèse est d'établir un lien entre la baisse des performances des cellules à base de Cu(In,Ga)Se_2 à grand gap et l'évolution de la qualité des absorbeurs en fonction du taux de gallium. Cette première étape nous permet d'identifier les paramètres de croissance sur lesquels nous devons porter notre attention. Les techniques et les procédés de croissance employés pour la fabrication des différentes couches constitutives des cellules photovoltaïques vont être présentés dans le chapitre 2. Deux campagnes de croissance de couches de Cu(In,Ga)Se_2 sur substrat de SLG ont été menées dans cet objectif d'analyse. Les croissances ont été effectuées par co-évaporation sous vide via les procédés 3-étapes et 1-étape. Durant ces campagnes nous avons uniquement fait varier le taux de gallium afin d'essayer de déceler des tendances à partir des résultats issus des techniques de caractérisation dont nous disposons (DRX,MEB,I(V),EQE,PL). Ces résultats seront présentés dans le chapitre 3.

Enfin, nous aborderons la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 à hautes températures dans le chapitre 4. Plusieurs substrats seront testés en vue de remplacer le SLG et ainsi pouvoir élever la température de croissance. Une campagne de croissance de Cu(In,Ga)Se_2 à hautes températures sera menée sur ce substrat avec le procédé 3-étapes. Nous présenterons les effets de la température de croissance sur les propriétés du Cu(In,Ga)Se_2 . Enfin, nous aborderons l'incorporation du sodium au sein des couches de Cu(In,Ga)Se_2 et montrerons des effets cinétiques liés à sa présence lors de la croissance.

Chapitre 2

Croissance

Cette partie est dédiée à la description des procédés de croissance et des caractéristiques des matériaux constitutifs des cellules photovoltaïques en fonction des techniques et des paramètres utilisés. Dans le cadre de cette thèse, j'ai eu l'opportunité de fabriquer les échantillons qui seront présentés dans les chapitres suivant. Du nettoyage du substrat jusqu'au dépôt des contacts, j'ai effectué la croissance de chaque couche constitutives des cellules. La figure 2.1 rapelle la structure d'une cellule à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et le tableau 2.1 donne une description du rôle de chaque couche, leur épaisseur ainsi que les techniques de croissance employées pour leur croissance.

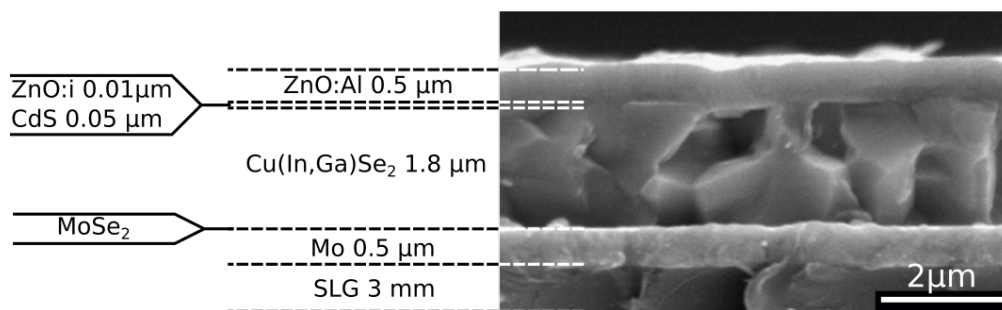


FIGURE 2.1 – Structure d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

Couche	Rôle	Épaisseur (μm)	Technique de croissance
SLG	Substrat	3000	-
Mo	Électrode arrière	0.5	Pulvérisation cathodique
$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	Semi-conducteur de type p	1.8	Co-évaporation sous vide
CdS	Semi-conducteur de type n	0.05	Dépôt par bain chimique
ZnO :i	Semi-conducteur intrinsèque	0.01	Pulvérisation cathodique
ZnO :Al (2%)	Électrode avant	0.5	Pulvérisation cathodique

TABLE 2.1 – Description des différentes couches : rôle, épaisseur et technique de croissance employée.

2.1 Substrat

Les couches constitutives des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sont des couches minces d'une épaisseur inférieure ou égale à $2\mu\text{m}$. De fait, elle n'ont aucune tenue mécanique et nécessitent un substrat. Le type de substrat utilisé est déterminant pour les caractéristiques finales des cellules obtenues. Afin de sélectionner un substrat adapté, il est nécessaire que la composition chimique et le coefficient de dilation thermique soient adaptés. En effet, la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ par co-évaporation sous vide nécessite une température relativement élevée ($T \approx 550^\circ\text{C}$). A cette température, des atomes peuvent diffuser aisément du substrat vers le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Certaines de ces impuretés ont un effet néfaste sur la couche d'absorbeur en créant des niveaux d'énergie intra-gap plus ou moins profonds. D'autres tels que les alcalins ont un effet bénéfique en augmentant la conductivité de type p d'un à deux ordres de grandeur. De fait, le V_{OC} et le FF s'en retrouvent accrus [87][112]. Ces effets seraient expliqués par une possible action du sodium sur les défauts ponctuels. Ainsi, celui-ci pourrait occuper les sites des lacunes de cuivre et neutraliser les niveaux donneurs In_{Cu} ou Ga_{Cu} , il pourrait également passiver des défauts tels que les lacunes de sélénium (V_{Se}) [140] ou encore induire des niveaux accepteurs Na_{In} ou Na_{Ga} [89]. La présence de sodium lors de la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ diminue la diffusion des éléments III et inhibe partiellement le mûrissement des grains [105] bien que ce dernier point ne soit pas systématiquement vérifié [24]. Par ailleurs, le coefficient de dilation thermique du substrat doit être le plus proche possible de celui du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en vue de minimiser tout problème de contraintes internes. En effet, les refroidissements post-croissance peuvent dans certains cas conduire à des contraintes internes de traction, des vides locaux ou des microfissures [20]. Nous aborderons ces points en détail dans le chapitre 4.

Ainsi, l'utilisation du SLG, ayant un coefficient de dilatation thermique de $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, très proche de celui du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($8.37 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ dans le plan et $7.89 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire) et contenant du sodium a conduit à un saut de rendement. Toutefois, sa température de transition vitreuse limite la température de croissance à 600°C .

Par la suite, des cellules à haute efficacité ont été obtenues sur des substrats flexibles, ne contenant pas d'alcalins, par des méthodes d'incorporation à partir de précurseurs (composés contenant des alcalins tels que NaF ou Na_2Se) nous aborderons ce point dans le chapitre 4.

Dans un premier temps, afin d'analyser les raisons pour lesquelles les performances des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ décroissent pour $x > 0.35$, les croissances ont été effectuées sur SLG.

2.1.1 Préparation du substrat

Afin d'éviter tout problème de contamination de surface pouvant impacter la croissance et nuire aux caractéristiques des cellules, le substrat doit être nettoyé rigoureusement. Pour ce faire, ce dernier est nettoyé à froid puis à chaud dans 6 bains d'eau désionisée successifs sous ultrasons dont les deux premiers bains contiennent du savon industriel à pH basique ($\text{pH} = 13$). Le premier bain est à température ambiante alors que la température des 5 bains restant est élevée à 70°C . Les 4 derniers bains contiennent exclusivement de l'eau désionisée. Les substrats sont rincés entre chaque bain. Une fois le nettoyage terminé, les substrats sont séchés sous flux d'azote et sont stockés sous vide primaire.

2.2 Procédé de croissance des électrodes

Les électrodes de molybdène et de ZnO :Al (ZnO dopé avec 2% d'Al) ainsi que la fine couche de ZnO :i (ZnO intrinsèque) sont obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. Un flux d'argon est injecté dans un bâti sous vide secondaire assuré par une pompe turbo moléculaire. Le substrat en rotation est positionné à proximité de l'anode, à l'opposé des cibles cathodes contenant les matériaux à déposer. Une importante différence de potentiel est appliquée et les atomes d'argon sont ionisés. L'ionisation est initiée par des rayons cosmiques et est auto entretenue par les électrons secondaires provenant de la cathode après impact des ions Ar^+ qui collisionnent d'autres atomes d'argon. Des cathodes magnétron sont utilisées en vue d'augmenter le libre parcours moyen des électrons dans l'enceinte, ce qui augmente l'efficacité de la pulvérisation cathodique et donc la vitesse de croissance. Les ions Ar^+ collisionnent la cible, éjectant le matériau à déposer dans toutes les directions. Une partie des atomes constitutifs de la cible atteint le substrat avec une forte énergie cinétique, de fait la diffusion de surface de ces derniers est suffisante pour obtenir une cristallinité satisfaisante sans apport d'énergie thermique au substrat. Les paramètres de croissance accessibles sont la pression et le flux d'argon ainsi que la température du substrat. La figure 2.2 montre un schéma de principe et le tableau 2.2 rassemble les paramètres de croissance.

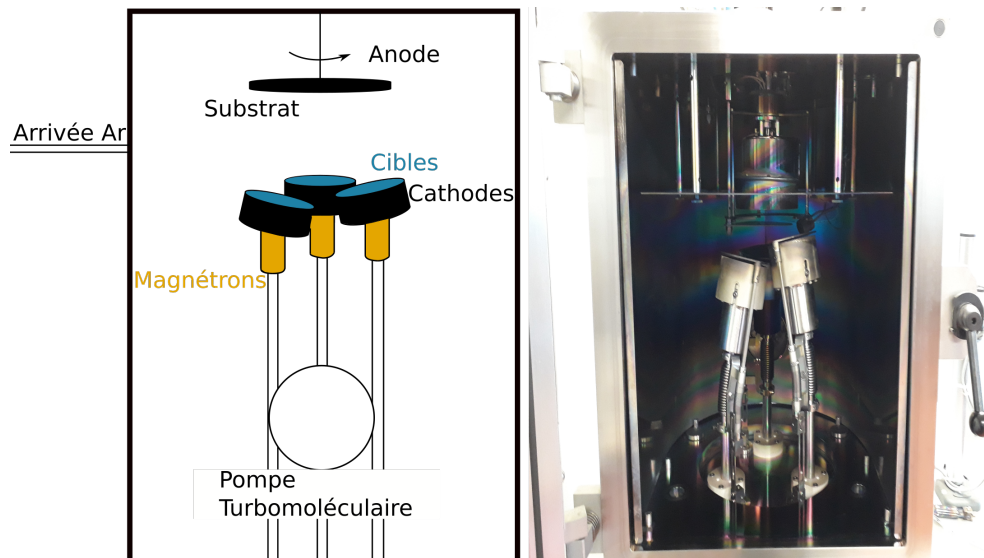


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et photographie du dispositif expérimental.

Couche	Puissance (W)	Pression (Pa)	Flux Ar (ccmn)	Vitesse de croissance ($\text{\AA}/\text{s}$)
Mo	100	1	20	1.39
ZnO :i	50	3	20	0.17
ZnO :Al	100	0.5	10	1.85

TABLE 2.2 – Paramètres de croissance des électrodes et de la couche de ZnO :i.

2.2.1 Electrode de Molybdène

Le molybdène cristallise dans un réseau cubique centré. Avec cette technique de croissance, sa microstructure est colonnaire et la porosité inter colonne dépend de la pression d'argon interne du bâti de pulvérisation cathodique. En effet, une forte pression lors du dépôt réduit le libre parcours moyen des atomes éjectés de la cathode, réduisant ainsi leur énergie cinétique. Il en résulte une moindre diffusion de surface qui favorise une croissance colonnaire plutôt qu'une croissance 2D couche par couche [137]. Lorsque des substrats de SLG sont utilisés pour la croissance, le sodium présent dans le verre diffuse à travers le molybdène via cette porosité. Or, nous avons vu dans la section précédente que l'incorporation de sodium menait à une augmentation du dopage résiduel du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et donc à une augmentation du rendement des cellules via une augmentation du V_{OC} . Toutefois, le molybdène sert d'électrode arrière et par conséquent, il doit être suffisamment compact pour minimiser les pertes résistives. Ainsi, il existe une pression optimale afin de satisfaire ces deux contraintes [14]. La figure 2.3 montre une maille de molybdène ainsi que la microstructure obtenue à l'issu du procédé de croissance.

2.2.2 Electrode de $\text{ZnO}:\text{Al}$ et couche de $\text{ZnO}:\text{i}$

Le ZnO cristallise dans une structure de type ZnS blende. La couche de $\text{ZnO}:\text{i}$ de forte résistivité, allant de 1 à $100 \Omega\text{cm}$, a pour but d'empêcher tout court-circuit entre la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et celle de $\text{ZnO}:\text{Al}$. Une fine couche de 50 nm est alors déposée entre la couche tampon et la fenêtre. Son rôle est de séparer les deux couches en tout point de la cellule afin d'éviter les courts circuits. En effet, le procédé de croissance de la couche n, le CdS , conduit à un dépôt non homogène pouvant occasionner localement des contacts direct entre l'absorbeur et le contact avant transparent. Cette couche étant isolante, il est très important de ne pas déposer plus d'une cinquantaine de nm afin que la résistivité reste basse. Avec une telle épaisseur, la résistance occasionnée par la couche n'excède pas les $5 \times 10^{-4} \Omega$. Pour s'assurer de l'épaisseur déposée, la croissance de la couche de $\text{ZnO}:\text{i}$ est effectuée à vitesse lente, celle-ci étant déterminée par la pression interne du bâti de pulvérisation cathodique.

La fenêtre est constituée du semi-conducteur ZnO dopé avec 2% d'Al, de fait, il est dégénéré n^+ . Son gap de 3.4 eV absorbe une partie du rayonnement UV et cause des pertes par absorption pour les longueurs d'ondes inférieures à 365 nm. De plus, il cause également la pertes d'une partie du rayonnement infrarouge par absorption plasmonique. La couche doit donc être suffisamment fine pour limiter les pertes par absorption et suffisamment épaisse pour éviter les pertes résistives. Afin de satisfaire à ces deux contraintes, une épaisseur de $0,5 \mu\text{m}$ est déposée. La figure 2.3 montre une maille de ZnO .

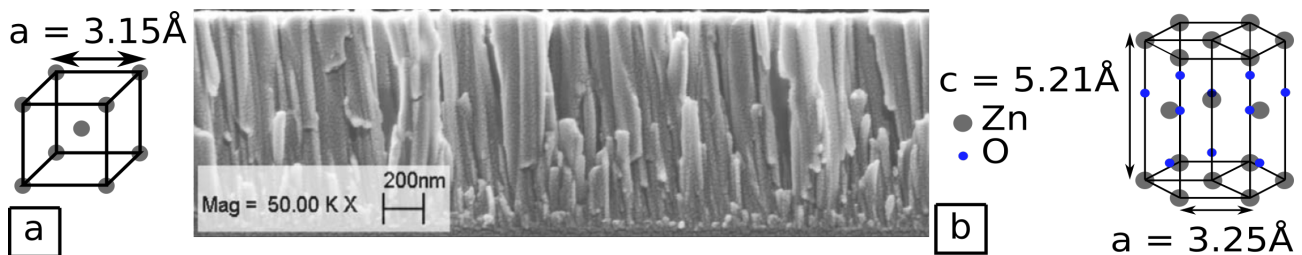
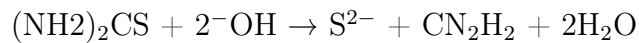


FIGURE 2.3 – a) Maille et microstructure du molybdène (image MEB issue de [108]) b) Maille de ZnO .

2.3 Procédé de croissance du CdS

Le CdS est un semi-conducteur de type n à gap direct d'énergie de gap de 2,4 eV. Il cristallise dans deux systèmes distincts, la sphalérite (métastable) et la wurzite. La forme allotropique prédominante est fonction des conditions de croissance [69]. Lorsqu'il est déposé par CBD (Chemical bath deposition), la structure wurzite prédomine et le film résultant présente une microstructure de faible cristallinité. La taille des cristallites est de l'ordre de la dizaine de nm. La couche absorbe le rayonnement de longueur d'onde inférieur à 517 nm, toutefois, la faible épaisseur déposée (50 nm), limite les pertes de rendement quantique. Bien qu'il soit possible d'utiliser d'autres couches de type n et de plus grand gap tels que le Zn(Se,OH) [37], In(OH)₃ [133], ou autre [55] ou simplement omettre la couche de CdS [26], c'est avec ce dernier que les meilleurs rendements sont obtenus. Ce constat est expliqué par le fait que le dépôt se fait en solution ammoniacale. En effet, l'ammoniaque attaque la surface lors du dépôt, ce qui a pour conséquence d'enlever les impureté, les oxydes de surface et les éventuelles traces de Cu₂Se. Son dépôt est effectué par réaction de précipitation entre deux précurseurs, le thiourée ((NH₂)₂CS) et le sulfate de cadmium (CdSO₄). Ainsi, le thiourée se dissocie en milieu basique selon la réaction chimique :



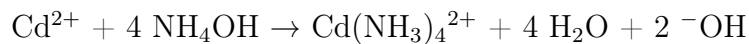
Le sulfate de cadmium se dissocie en milieu aqueux selon la réaction suivante :



Le cadmium, en milieu basique précipite pour donner de l'hydroxyde de cadmium :



Afin de ralentir la cinétique de la réaction, de l'ammoniaque est utilisé comme complexant. En sa présence se forme un complexe de tetramine de cadmium II :



La réaction est effectuée à une température de 80°C pendant 4 minutes 50 secondes. La figure 2.4 montre le système cristallin du CdS ainsi qu'une photographie du dispositif de croissance.

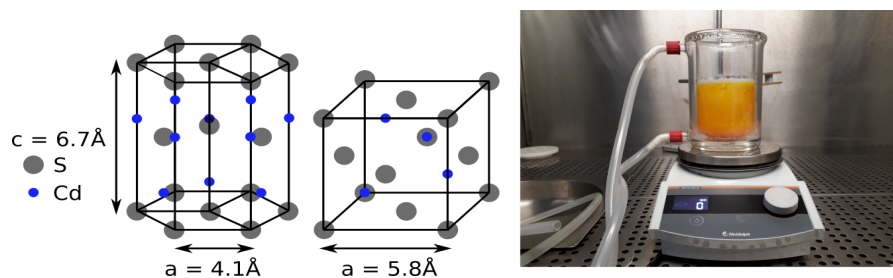


FIGURE 2.4 – Système cristallin des différentes formes allotropiques du CdS et photographie du dispositif de croissance

Notons que le dépôt par bain chimique est principalement utilisé dans les laboratoires de recherche. En effet, cette technique de dépôt pose un problème aux industriels car il est nécessaire de casser la chaîne de vide ce qui augmente considérablement le temps de production.

2.4 Croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Il existe diverse techniques de croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. En fonction de la technique de croissance utilisée, la qualité de la couche obtenue varie. Ainsi, parmi ces techniques certaines sont adaptées pour le milieu industriel, c'est le cas du dépôt par pulvérisation cathodique ou à partir de précurseurs organométalliques MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition qui ne nécessite pas un vide poussé). Toutefois, il est nécessaire de maintenir la ligne de gaz contenant le précurseur du cuivre à une température assez élevée, celui-ci étant peu volatil. Ces techniques sont peu coûteuses et permettent donc de faire des économies sur de grands volumes de production. D'autres conduisent à des cellules de meilleure qualité cristalline, c'est le cas de la co-évaporation sous vide. Dans le cadre de cette thèse, la méthode de croissance utilisée a été la co-évaporation sous vide.

2.4.1 Diagramme de phase

La phase recherchée dans les cellules photovoltaïques de haute efficacité à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ est la phase α , de type p, présentée en introduction. Cette phase lacunaire, qui en toute rigueur devrait s'écrire $\text{Cu}_{(1-y)}(\text{In},\text{Ga})_{(1+\frac{y}{3})}\text{Se}_2$, conserve une structure de type chalcopyrite sur un domaine d'existence étonnamment large. En effet, la phase αCuInSe_2 s'étend de 24.5% à 24% atomique en cuivre à température ambiante et peut descendre jusqu'à 21.5% aux températures usuelles des procédés de croissance. La structure serait stabilisée par la présence des lacunes de Cuivre qui se forment aisément compte tenu de leurs faibles enthalpies de formation. La figure 2.5 montre la coupe isotherme à température ambiante du ternaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ issue de [7] et le tableau 2.3 rassemble les différentes phases en présence.

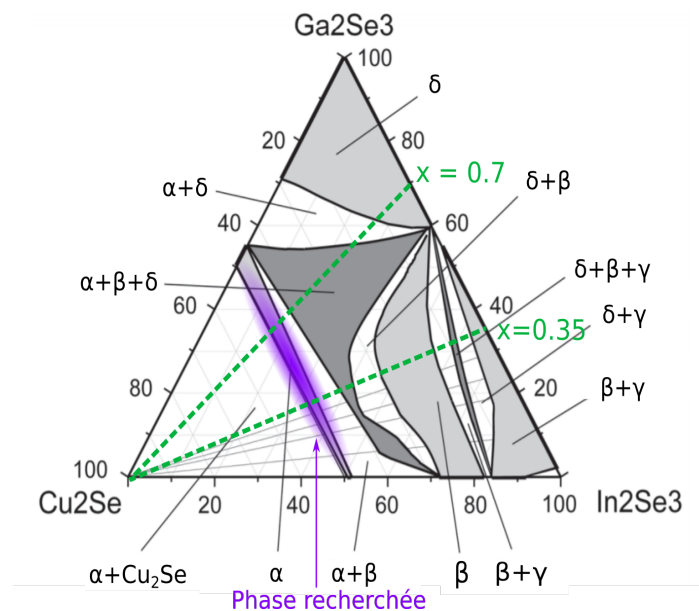


FIGURE 2.5 – Coupe isotherme du diagramme de phase ternaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ extrait de [7] et identification des phases en présence.

Composé	Phase	Réseau	Gr. d'espace	Paramètres de maille	Réf.
In_2Se_3	γ	Hexagonal	$P6_1$	$\vec{a} = 7.13\text{Å}$ $\vec{c} = 19.38\text{Å}$	[95]
Ga_2Se_3	δ	Sphalérite	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	$\vec{a} = 5.41\text{Å}$	[50]
$\text{Cu}_{(1-y)}(\text{In}_{(1-x)}, \text{Ga}_{(x)})_{(5+\frac{y}{3})}\text{Se}_8$	γ	Hexagonal	$P6_1$	Dépend de x et y	[116]
$\text{Cu}_{(1-y)}(\text{In}_{(1-x)}, \text{Ga}_{(x)})_{(3+\frac{y}{3})}\text{Se}_5$	β	Chalcopyrite	$I42\text{d}$	Dépend de x et y	[92]
$\text{Cu}_{(1-y)}(\text{In}_{(1-x)}, \text{Ga}_{(x)})_{(1+\frac{y}{3})}\text{Se}_2$	α	Chalcopyrite	$I42\text{d}$	Dépend de x et y	[92]
$\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$		Sphalérite	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$	$\vec{a} = 5.73\text{Å}$ pour y=0.2	[12]

TABLE 2.3 – Identification des phases du diagramme ternaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

Avec une teneur en gallium croissante, ce domaine d'existence s'élargit. Ce phénomène s'expliquerait par une meilleure stabilité des lacunes de cuivre due à une plus grande enthalpie de formation de l'antisite Ga_{Cu} par rapport à In_{Cu} [139]. Ainsi, les conditions d'apparition de la phase $\beta\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})_3\text{Se}_5$ basée sur la répétition du complexe de défaut $[2\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{In}/\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+}]^0$ seraient déplacées vers un appauvrissement en cuivre plus important. Par ailleurs, la présence de 0.1% à 0.2% atomique de sodium serait un autre facteur d'élargissement du domaine d'existence de la phase α . En effet, le sodium et le cuivre possèdent le même degré d'oxydation et par conséquent, le même nombre d'électrons engagés dans les liaisons constitutives du cristal. À l'instar du gallium pour l'indium, ces éléments présentent la même valence électronique. Le cuivre, obéissant à la règle de saturation de sa sous-couche 3^d visant à minimiser son énergie présente un électron célibataire sur sa sous-couche 4^s . Le sodium, présente un électron célibataire sur sa sous couche 3^s . Ainsi, lors de la croissance, les atomes de sodium pourraient se substituer aux atomes de cuivre. Cela conduirait à un défaut ponctuel d'antisite Na_{Cu} . Ces défauts ponctuels empêcheraient la formation des antisites In_{Cu} et Ga_{Cu} qui est un double donneur et déplaceraient par conséquent l'apparition de la phase β vers une stoechiométrie d'avantage pauvre en cuivre [61]. Il a également été constaté que la présence de sodium élargirait légèrement le domaine d'existence de la phase α vers des composés plus riches en Cuivre [132]. Expérimentalement, les cartographies du Sodium effectuées par APT (Atom Probe Tomography) montrent une répartition peu dense et homogène dans les grains ainsi qu'une importante quantité de sodium localisée aux joints de grain [17, 23]. La solubilité du sodium dans le $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ étant limitée [140], il est donc vraisemblable que l'action bénéfique du sodium provienne de sa présence à l'intérieur des grains, l'excès de ce dernier se stockant aux défauts structuraux et aux joints de grains. Dans ces conditions, des rendements honorables peuvent être atteints pour des cellules ayant un pourcentage de cuivre aussi faible que 15% [104].

A la limite du domaine α vers un appauvrissement en cuivre se trouve le domaine d'existence du composé $\beta\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})_3\text{Se}_5$ qui cristallise dans une phase de type chalcopyrite. Notons que le domaine d'existence de la phase β se rétrécit avec une teneur en gallium croissante jusqu'à disparaître pour le binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CuGaSe}_2$. Les études présentées dans la littérature ne font pas consensus sur l'étendue du domaine de cette phase ni sur sa nature. En effet, il n'est pas encore clairement défini s'il s'agit d'une seule phase occupant un large domaine stoechiométrique ou une multitude de composés ayant différentes stoechiométries occupant des domaines plus restreints. Les composés $\gamma\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})_5\text{Se}_8$ et $\beta\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})_3\text{Se}_5$ sont des ODC. Bien que ceux-ci présentent une structure avec une grande densité de défauts localement ordonnés, cette organisation serait perdue à longue distance. Ceci expliquerait pourquoi ces phases sont difficilement observables par DRX. La phase γ aurait une microstructure lamellaire et cristalliserait dans un système hexagonal [116]. En effet, des raies de diffraction additionnelles correspondant aux plans (114) et (118) ont été observées par

DRX et seraient la preuve de la présence d'un système hexagonal dans cette structure en feuillet [39]. Ainsi, cette phase se situe entre deux systèmes cristallins différents que présentent les phases $\gamma(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ avec une configuration hexagonale et celui du $\beta\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ de type chalcopyrite assurant la transition de l'un à l'autre en fonction du taux de $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$. Notons que la phase γ n'existe pas pour des composés dont le pourcentage de gallium est supérieur ou égal à 60% en éléments III. Au delà de cette teneur en gallium et pour une stoechiométrie pauvre en cuivre il y a coexistence des phases $\delta\text{Ga}_2\text{Se}_3$ de type sphalérite et de Cu_2Se .

L'augmentation de la température engendre un élargissement du domaine d'existence de la phase $\alpha\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Par ailleurs, l'augmentation de la température n'engendre pas de variation de solubilité pour les composé $\gamma\text{In}_2\text{Se}_3$ et $\gamma\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$. Quelque soit la température, il y a formation de $\gamma\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ dès l'ajout de $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$. Enfin, il y a ségrégation de phase dès lors que la stoechiométrie en cuivre est dépassée ($\% \text{Cu} > 24.5\%$). Ainsi il y a coexistence des phases $\alpha\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$. Cette dernière serait un semi conducteur dégénéré p^+ , par conséquent, toute trace de $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$ dans les cellules photovoltaïques conduit à des court-circuits les rendant non fonctionnelles. La figure 2.6 montre les diagrammes de phase binaires $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ et $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$.

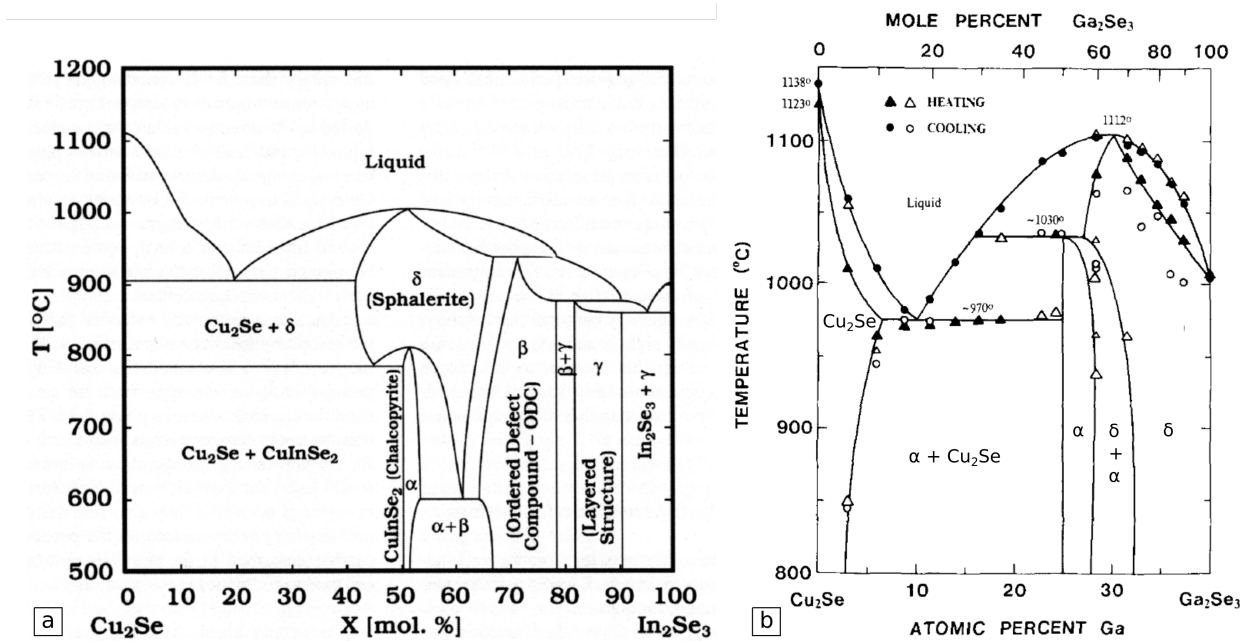


FIGURE 2.6 – Diagrammes de phases binaires a) $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ (figure issue de [127]) b) $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (figure issue de [82]).

2.4.1.1 Conditions de croissance et défauts ponctuels

Les défauts ponctuels déterminent les caractéristiques optoélectroniques des cellules obtenues. La probabilité de présence des défauts est fonction de leurs enthalpies de formation. En effet, plus l'enthalpie de formation du défaut considéré est basse et plus la probabilité de présence de ce défaut dans la structure finale sera élevée. Cette enthalpie de formation dépend du potentiel chimique des éléments durant la croissance et, lorsque les défauts sont électriquement chargés, du niveau de Fermi. Par conséquent, les défauts ponctuels de la structure finale sont étroitement liés aux conditions de croissance. En effet, le potentiel chimique des éléments est fonction de leurs concentrations relatives et donc des pressions partielles des éléments évaporés. Par conséquent, les flux d'éléments lors du procédé de croissance déterminent les défauts ponctuels de la couche résultante. Domain et al. ont effectués des calculs ab-initio de l'enthalpie de formation de divers défauts ponctuels en fonction du potentiel chimique des éléments du CuInSe_2 [34]. Leurs résultats sont présentés figure 2.7.

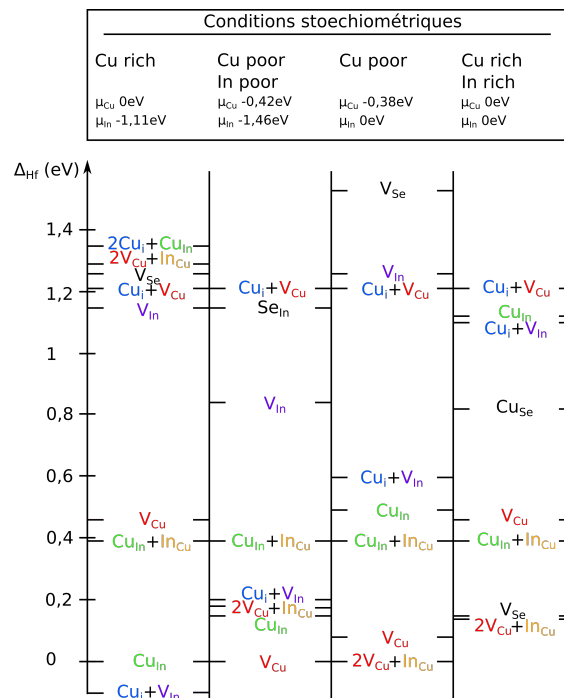


FIGURE 2.7 – Enthalpies de formation des défauts ponctuels en fonction des potentiels chimiques des éléments. Les résultats sont issus de calculs ab-initio effectués par Domain et al [34].

Ces résultats sont issus de calculs reposant sur la théorie de la densité fonctionnelle, effectués sur un nombre de mailles restreint et comprenant certaines hypothèses. En réalité, la détermination des enthalpies de formation des défauts est extrêmement difficile de par la complexité du matériau. Toutefois, ces calculs montrent que la prévalence d'un type de défaut dépend en grande partie des potentiels chimiques des éléments durant la croissance.

2.4.2 Co-évaporation sous vide du Cu(In,Ga)Se₂

La croissance du Cu(In,Ga)Se₂ est effectuée dans un bâti de MBE (Molecular Beam Epitaxy) sous ultravide. Le vide résiduel de 10⁻⁹ Torr est assuré par une pompe turbo moléculaire couplée à une pompe ionique. Le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium sont contenus dans des creusets chauffés par des cellules à effusion de type Knudsen et dont la température est contrôlée par des thermocouples de type K. Le contrôle de la température des cellules permet d'ajuster le flux des éléments à déposer. En effet, chaque élément contenu dans une cellule est l'unique constituant du système pour lequel la phase, solide ou liquide, est en équilibre avec la phase vapeur. Ainsi une modification de la température engendre une modification de la pression qui en dépend exponentiellement. Le taux de gallium est ajusté par le rapport des flux d'éléments III.

Le substrat en rotation est chauffé par un filament. Sa température est également contrôlée par un thermocouple de type K. La température du substrat est un facteur déterminant pour la croissance du Cu(In,Ga)Se₂. Lorsque les éléments se déposent sur le substrat, ceux-ci diffusent en surface et dans le volume du matériau déjà déposé. La diffusion de chaque élément est fonction de l'énergie thermique disponible. Une température élevée permettra une diffusion aisée des éléments et une réorganisation du système cristallin limitant les défauts structuraux occasionnés par un dépôt aléatoire des éléments. A tout moment, un équilibre entre adsorption et désorption s'effectue. Ainsi, plus la température du substrat est élevée, plus les éléments désorbent, cette désorption étant fonction de leurs tensions de vapeur. La désorption peut être contrebalancée par une élévation du flux des éléments à déposer. Pour des températures standards de croissance de Cu(In,Ga)Se₂, proche de 550°C, seul le sélénium dont l'enthalpie de vaporisation est nettement inférieure aux autres éléments, désorbe fortement. C'est pourquoi, sa pression d'équilibre est supérieure à celles des autres éléments. La croissance a été effectuée à vitesse constante (2.7 Å/s) en gardant la somme des pressions partielles des éléments III constantes (8.4×10⁻⁴Torr). La relation entre flux et pression des éléments à évaporer est fonction de la surface d'ouverture de la cellule knudsen, de la pression résiduelle à l'intérieur du bâti et de la température de la cellule. Le flux peut alors être déduit en considérant ces différents paramètres, et la relation entre flux et pression dans le cas d'une effusion idéale est la suivante [62] :

$$\frac{dn}{Sdt} = (p_{eq} - p_{res}) \sqrt{\frac{Na}{2\pi M k_B T}} \quad (2.1)$$

Où $\frac{dn}{dt}$ est le flux d'élément, S est la surface d'ouverture de la cellule knudsen, p_{eq} est la pression d'équilibre déduite à partir de la relation de Clausius Clapeyron, p_{res} est la pression résiduelle de l'enceinte du bâti, Na est le nombre d'Avogadro, M la masse molaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température du milieu.

Afin de minimiser les contraintes résiduelles et prévenir toutes délaminations engendrées par les changements de température de la structure en croissance, une rampe de température de 12°C/min a été fixée. Enfin, l'épaisseur de la couche obtenue peut être ajustée à partir du temps de croissance ou du flux des éléments déposés. Dans notre cas, le temps de croissance a été adapté afin que l'épaisseur de la couche résultante soit de 1.8µm. La figure 2.8 montre le bâti de co-évaporation utilisé dans le cadre de cette thèse.

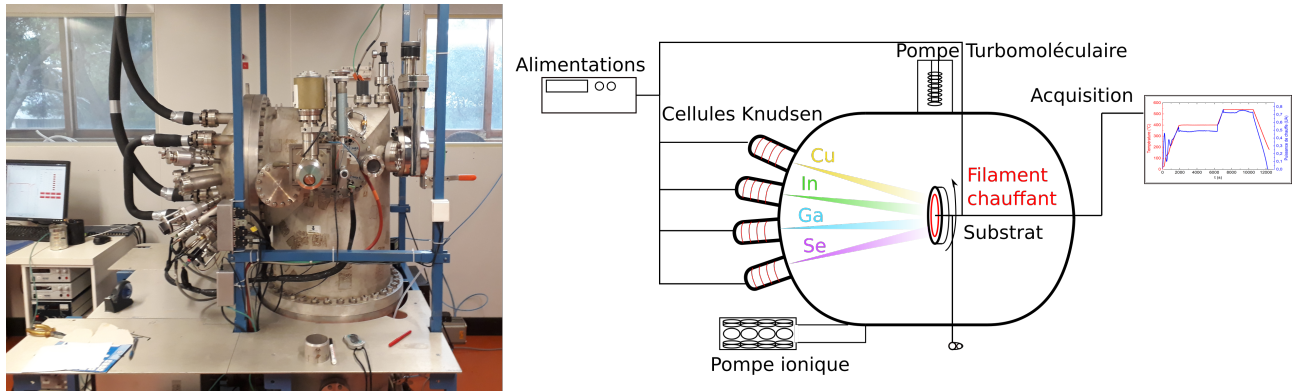


FIGURE 2.8 – Bâti de coévaporation sous vide et représentation schématique de la croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ par co-évaporation sous vide.

Initialement, le procédé de co-évaporation sous vide le plus logique et le plus simple consiste à déposer tous les éléments constitutifs de la couche en même temps sur un substrat chauffé en rotation (procédé 1-étape). La température du substrat permet la diffusion de surface des éléments et ainsi leur réorganisation alors que la rotation assure l'homogénéité du dépôt. Par la suite, d'autres procédés de croissance ont été développés en vue d'augmenter la performance de l'absorbeur. En effet, il est possible d'améliorer la microstructure ainsi que les caractéristiques opto-électroniques des cellules via une modification des flux des éléments à déposer. Le particularité du diagramme de phase du $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ à la température de croissance de ce dernier est que lorsque la stoechiométrie est dépassée, il y a apparition d'une phase de Cu_2Se liquide. Cette phase liquide exacerbe le mûrissement des grains et la diffusion de matière à travers la couche. Ainsi, de nombreux procédés de croissance par co-évaporation sous vide ont été mis au point afin de tirer profit de la phase liquide de Cu_2Se en intégrant une phase où la stoechiométrie est volontairement dépassée (phase cuivre riche). Par ailleurs, il est possible d'adapter les flux d'éléments III afin de créer volontairement un gradient dans la couche ayant pour effet d'ajouter un pseudo champ électrique facilitant ainsi l'extraction des porteurs photogénérés. Nous verrons par la suite que la phase cuivre riche conduit, en fonction de la composition visée de l'absorbeur, à un gradient d'éléments III tout en gardant des flux d'éléments III constants. Ainsi, parmi les nombreuses variantes de procédés qui ont été mis au point, on dénombre le CuRO (Cuivre Rich Off), le CuPRO (Cuivre Poor Rich Off) et le procédé 3-étapes. C'est avec ce dernier, développé par le NREL (National Renewable Energy Laboratory) que les rendements records sont obtenus par coévaporation sous vide depuis 1994 [43]. Dans le cadre de cette thèse, les procédés 3-étapes et 1-étape ont été sélectionnés. En effet, le procédé 3-étapes, comme nous le verrons, aboutit à la présence d'un double gradient d'éléments III. Bien que ce double gradient impacte positivement les caractéristiques optoélectroniques des cellules photovoltaïques, celui-ci complexifie la caractérisation des couches obtenues. Afin de s'affranchir de cet effet, une série de cellules a été réalisée en utilisant le procédé 1-étape.

2.4.2.1 Procédé 3-étapes

Historiquement, le procédé 3-étapes a été une avancée majeure ayant conduit à un saut de rendement important [43]. Il présente une différence capitale avec les autres procédés de croissance de co-évaporation sous vide en ce sens que le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est obtenu suite à une transformation topotactique [88]. La première étape consiste à faire croître du $\gamma(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ ou du $\delta(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ à une température de substrat de 400°C . Lors de la seconde étape, cette température est élevée à 540°C , les flux d'éléments III sont arrêtés et celui du Cuivre est envoyé. Celui-ci s'insère alors dans les mailles et le matériau passe progressivement par toutes les phases intermédiaires pour finalement pénétrer le domaine $\alpha\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [90]. La stoechiométrie est volontairement dépassée afin de tirer profit du $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$ liquide. En effet, la présence d'une phase liquide lors de la croissance conduit à deux phénomènes qui améliorent significativement la performance des cellules photovoltaïques [30]. D'une part, elle permet d'exacerber le mûrissement d'Ostwald qui consiste en un transfert de matière des petits grains vers les plus gros en vue d'une minimisation de l'énergie de surface au profit de l'énergie de volume. Ainsi, la morphologie de la microstructure présente des grains de plusieurs μm de largeur et surtout des grains uniques sur l'axe de croissance. Cet axe correspond au sens du transport de charges, ainsi, l'extraction des porteurs photogénérés est accrue due à un maintien de la périodicité du cristal en comparaison avec une couche présentant plusieurs grains selon l'axe de croissance. D'autre part, elle améliore la diffusion des atomes et augmente notablement la différence de diffusivité entre les atomes d'indium et de gallium. En effet, L'indium et le gallium possèdent la même valence, toutefois, l'indium a une couche électronique supplémentaire complètement pleine qui écrante d'avantage les électrons engagés dans les liaisons constitutives du cristal. De plus, la longueur des liaisons chimiques est plus importante. Ces deux spécificités rendent les liaisons de l'indium avec le réseau plus faibles que celles formées par le gallium. Ainsi, bien que le rayon atomique de l'indium soit supérieur à celui du gallium, celui-ci diffuse plus aisément dans la couche. Cette différence de diffusivité conduit à un gradient d'élément III. Compte tenu du fait que l'énergie de gap augmente avec le taux de gallium, ce gradient crée un quasi-champ électrique qui améliore le libre parcours moyen des porteurs. De fait la probabilité d'extraction vers le circuit externe est augmentée, particulièrement pour ceux générés dans la zone quasi-neutre. De plus, ce quasi-champ électrique accroît la tension en circuit ouvert des cellules [40]. Lors de la troisième étape, le flux de cuivre est arrêté et les éléments III sont renvoyés afin d'éliminer toutes traces de $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$. A nouveau, un gradient d'éléments III s'établit au sein de la couche. Le gradient occasionné par l'étape 3 est inversé en comparaison à celui établi lors de l'étape 2. Celui-ci permet une amélioration de la tension en circuit ouvert car les porteurs sont maintenus à une certaine distance de l'interface $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ qui, dans certains cas, peut présenter de nombreux défauts et augmenter la probabilité de recombinaison. De plus, ce double gradient permet l'absorption de photons de plus basse énergie via son minimum d'énergie de gap en comparaison avec une couche ayant la même énergie de gap que l'énergie de gap moyenne sur le volume du matériau mais ne possédant pas de gradient [78]. Cependant, ce double gradient peut être contre productif si le minimum est situé en dehors de la ZCE. En effet, la partie du gradient allant de la jonction p-n au minimum, exerce une force sur les porteurs qui est orientée en sens inverse de celle exercée par le champ électrique généré par la jonction p-n. Ainsi, avec un minimum de double gradient situé en dehors de la ZCE, il est possible que certains porteurs soient orientés vers la zone quasi neutre où la probabilité de recombinaison sera accrue. Le paramètre de croissance permettant d'avoir accès à la position du minimum du double gradient est la durée d'enrichissement en cuivre, durée pendant laquelle la stoechiométrie en cuivre est dépassée [121]. La durée d'enrichissement en cuivre fixe la durée de l'étape 3, plus cette étape est longue et plus le minimum du double gradient

sera situé en profondeur dans la couche. Par ailleurs, deux autres paramètres reliés à la température du substrat ont une importance dans l'amélioration ou la détérioration des performances de l'absorbeur. Ces paramètres sont l'étendue du double gradient (épaisseur sur laquelle le double gradient est effectif) et l'amplitude entre le minimum et le maximum de composition d'éléments III [85]. En effet, plus l'étendue est importante et meilleure sera la collection des porteurs photogénérés, notamment pour ceux générés dans la zone quasi-neutre. Aussi, l'amplitude doit être suffisamment élevée pour que la force exercée par le quasi-champ électrique sur les porteurs soit suffisante pour les conduire dans la ZCE mais suffisamment faible pour que le gradient partant de la jonction p-n jusqu'au minimum ne constitue pas une barrière de potentiel trop importante. Effectivement, la probabilité de collection des porteurs sera d'autant plus faible que la barrière de potentiel est élevée. Cette amplitude est également fixée par la température du substrat, des températures faibles favorisant une amplitude importante. Le dépassement de la stoechiométrie en cuivre est déterminée in-situ via l'analyse de la puissance électrique demandée afin de maintenir le substrat à température constante. En effet, le $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$, liquide à la température du procédé, possède une émissivité supérieure à celle du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. De fait, lors de la formation de ce composé, la température du substrat chute significativement. Afin d'assurer son maintien, un fort appel de puissance se produit. Cette technique est nommée "end point detection" [72]. Lors de l'étape 3, le dépôt d'éléments III consomme progressivement le $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$ et la température du substrat augmente conduisant à la baisse progressive de la puissance de chauffe. Lorsque l'intégralité du $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$ est consommée la puissance de chauffe se stabilise et la croissance peut être arrêtée. La figure 2.9 montre la courbe de puissance du procédé 3-étapes.

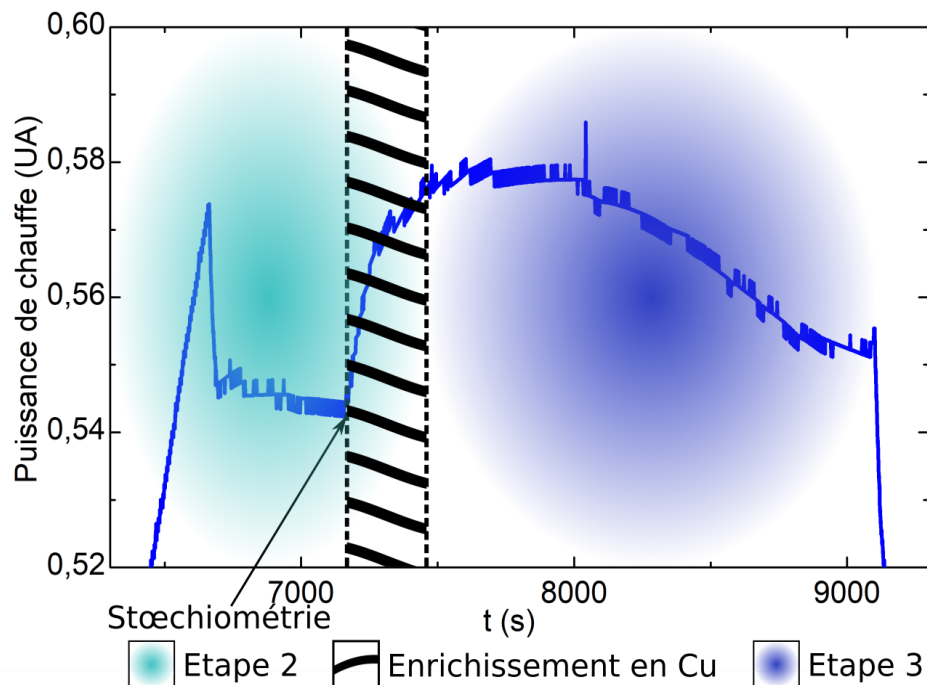


FIGURE 2.9 – Courbe de puissance de chauffe du substrat des étapes 2 et 3, le dépassement de la stoechiométrie est repéré par l'augmentation de la courbe de puissance.

Afin de déterminer les conditions de croissance optimales qui seront retenues en vue d’analyser la problématique des baisses de performances des cellules avec un taux de gallium croissant, plusieurs vitesses de croissance, flux de sélénium et durées d’enrichissement en cuivre ont été testés. La vitesse de croissance est un paramètre important dont la qualité cristalline et la pureté du matériau final dépendent. D’une part, l’organisation du cristal dépend du rapport de la vitesse d’empilement verticale, contrôlée par les flux d’éléments à déposer, rapportée à la vitesse de diffusion horizontale sur le substrat contrôlée par la température de ce dernier. Le rapport de ces deux vitesses forme un nombre adimensionnel, le nombre de Peclet, qui détermine un changement cinétique possible de régime de croissance. La microstructure résultante est affectée par la cinétique. Ainsi, avec un nombre de Peclet élevé, la croissance colonnaire sera favorisée, les atomes se déposant sur la surface n’ont pas la possibilité de diffuser latéralement et s’agglomèrent sur les sites sur lesquels ils se déposent. À contrario, avec un nombre de Peclet faible, les atomes diffusent aisément en surface du substrat et rejoignent les sites de croissance optimaux. Ainsi, à température de substrat constante, de faibles flux d’éléments à déposer favoriseront une qualité cristalline optimale. Toutefois, les impuretés contenues dans la pression résiduelle auront plus de temps pour s’incorporer dans le matériau et ce dernier sera donc moins pur. Les matériaux utilisés pour la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ayant une pureté très élevée (6N), les impuretés présentes dans la pression résiduelle de l’enceinte peuvent donc avoir un impact significatif sur les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. La vitesse de croissance a été déterminée à partir de la somme des flux d’éléments III. Deux vitesses ont donc été testées, le tableau 2.4 rassemble les conditions ainsi que les caractéristiques $J(V)$ des cellules obtenues :

Somme des flux d’éléments III (10^{-4}Torr)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
8.4	714	32.07	69.74	15.98
17.1	665	31.76	68.55	14.48

TABLE 2.4 – Vitesses de croissance et caractéristiques $J(V)$.

Les caractéristiques $J(V)$ montrent une faible différence sur le J_{SC} et le FF. Toutefois, le V_{OC} est nettement inférieur dans le cas d’une croissance rapide. On peut supposer que comme mentionné plus haut, la qualité cristalline est moins bonne à cette vitesse en comparaison avec une vitesse basée sur un flux d’éléments III de 8.4×10^{-4} Torr et que par conséquent les centres de recombinaison sont plus nombreux, entraînant de fait une chute de V_{OC} de près de 7%. Ainsi nous avons retenu la vitesse de croissance basée sur une pression d’équilibre d’éléments III de 8.4×10^{-4} Torr.

Le flux de sélénium est également un paramètre important ayant un impact à la fois sur les défauts ponctuels mais également sur la microstructure de la couche obtenue. Les études présentées dans la littérature ne font pas consensus sur l’optimum du flux de sélénium. En effet, bien que toutes s’accordent à dire qu’en dessous d’une valeur limite les rendements chutent drastiquement ou que les cellules ne fonctionnent tout simplement pas, dans certains cas, il semblerait qu’une augmentation de la pression partielle de sélénium conduise à une augmentation des rendements [25] alors que dans d’autres, l’optimum est atteint pour une pression minimale [71]. Par ailleurs, l’augmentation de la pression partielle de sélénium conduirait à une diminution de la taille des grains comme le montre cette étude effectuée sur le CuGaSe_2 [65]. Ces divergences peuvent être expliquées par les spécificités du réacteur telles que la géométrie ou le type de cellules utilisées. Ainsi, nous avons testé 4 températures de cellule de sélénium afin de définir le flux optimal pour notre réacteur. Les caractéristiques $J(V)$ des cellules obtenues sont regroupées tableau 2.5 :

Température Se (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
77	0	0	0	0
84	714	32.07	69.74	15.98
92	645	33.49	70.48	15.22
111	545	31.21	63.17	10.74

TABLE 2.5 – Températures de cellule du Sélénium et caractéristiques I(V).

Les caractéristiques $J(V)$ montrent qu'une température de cellule de 77°C est insuffisante pour obtenir une cellule fonctionnelle. Les meilleurs rendements sont obtenus pour une température de 84°C, au delà de cette valeur, le rendement décroît principalement à cause d'une baisse du V_{OC} . La figure 2.10 montre la microstructure des cellules obtenues.

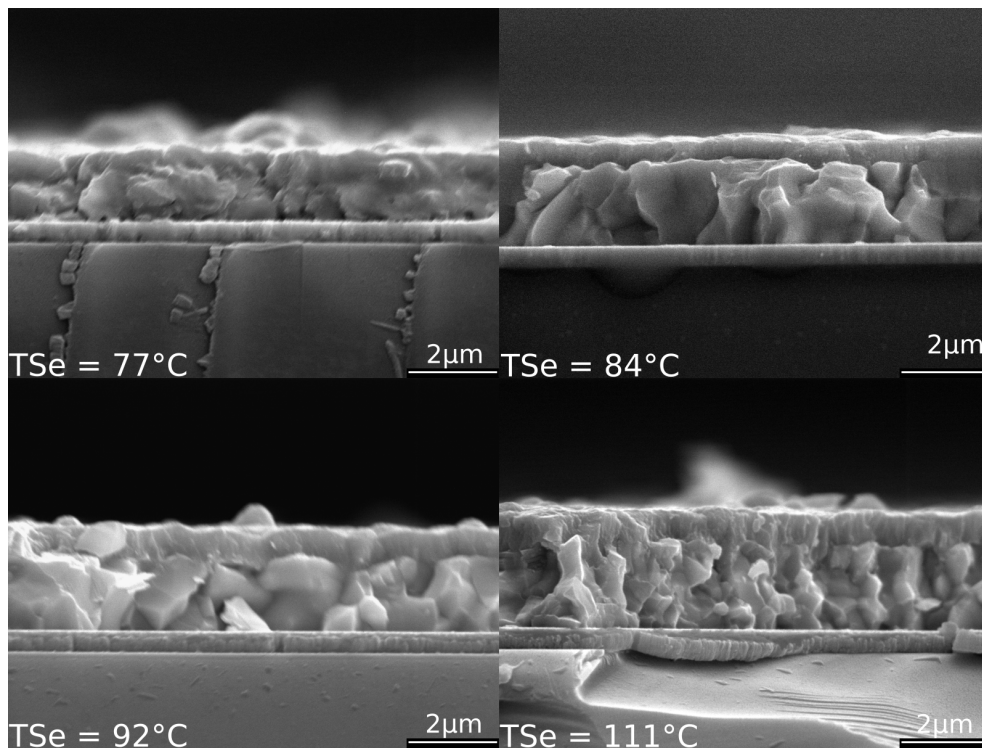


FIGURE 2.10 – Microstructures des cellules photovoltaïques obtenues pour les différents flux de Sélénium.

Comme le montre la figure 2.10, avec une température de cellule de Sélénium de 77°C, la microstructure est dégradée et l'épaisseur est inférieure aux autres échantillons ce qui laisse suggérer que la quantité de sélénium est insuffisante pour obtenir du Cu(In,Ga)Se_2 . Il n'y a pas de grande différence entre les températures de 84°C et 92°C, en revanche, pour une température de 111°C, la taille des grains diminue drastiquement. Ceci pourrait expliquer, en partie, les baisses du V_{OC} et du FF observées. Nous avons donc retenu la température de 84°C.

Afin d'optimiser le double gradient et le mûrissement d'Ostwald, différentes durées d'enrichissement en cuivre ont été testées en prenant comme référence une fraction du temps séparant l'atteinte de la stoechiométrie du début de l'étape 2 défini tel que :

$$f = \frac{t_{enrichissement}}{t_{transition} - t_{\acute{e}tape2}} \quad (2.2)$$

Les différentes fractions testées ont été : 0.1 , 0.2, 0.3 et 0.2 avec un temps d'attente de 20 minutes avant le début de l'étape 3, durée pendant laquelle le flux de cuivre a été coupé. Le but de cette dernière expérience a été de voir l'effet produit sur le mûrissement des grains. Le tableau 2.6 rassemble les caractéristiques J(V) des couches obtenues.

f	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0.1	657	29.53	64.62	12.53
0.2	714	32.07	69.74	15.98
0.3	673	30.5	70.62	14.49
0.2 + 20 min murissement	607	29.78	56.96	10.29

TABLE 2.6 – Mise au point de la durée d'enrichissement en Cuivre.

Compte tenu des résultats obtenus, nous avons sélectionné une fraction de 0.2. La figure 2.13 montre un diagramme température temps du procédé de croissance 3-étapes avec la description des étapes, les flux d'éléments envoyés ainsi que les composés formés et en présents lors de ces étapes.

2.4.2.2 Croissance par procédé 1-étape

Le procédé 1-étape consiste à déposer tous les éléments simultanément. Comme il a été mentionné dans la section 2.4.1., les cellules photovoltaïques dont la stoechiométrie en cuivre est dépassée ne sont pas fonctionnelles à cause des courts circuits causés par la présence du Cu_2Se . À moins d'avoir la possibilité de contrôler la composition de la couche in-situ, la majeure difficulté de ce procédé consiste à ajuster le flux de cuivre afin que les conditions nécessaires à l'obtention d'une couche de qualité soient respectées. Comme nous n'avons pas cette possibilité, la composition des cellules a été analysée post-croissance en combinant les analyses courant tension et la diffraction des rayons X. En effet, le dépassement de la stoechiométrie conduisant à des cellules court-circuitées, il est possible via l'analyse courant-tension de s'assurer que les cellules soient sous stoechiométriques en cuivre. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans la section 2.4.1., un dépassement de la stoechiométrie en cuivre conduit à une ségrégation de phases avec coexistence de $\alpha\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et Cu_2Se . Ainsi, les paramètres de maille du $\alpha\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ demeurent inchangés. En revanche, ces derniers diminuent avec une diminution du taux de cuivre [3] ce qui cause un décalage des pics de diffraction correspondant au $\alpha\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ vers de plus grands angles. Ainsi, il est possible, connaissant la composition en gallium, de voir si la cellule est sous stoechiométrique en cuivre. Initialement, nous avons sélectionné une température de cuivre basée sur le procédé 3-étapes. Nous avons calculé un flux de cuivre afin que la cellule finale soit légèrement sous stoechiométrique. Avec cette température de 932°C , nous avons obtenu une cellule court circuitée. Nous avons effectué des croissances supplémentaires en diminuant progressivement la température de la cellule de cuivre à 929.5°C puis 922.5°C mais les cellules restaient sur stoechiométrique en cuivre. Nous nous sommes donc basés sur les courbes de puissance de chauffe du substrat afin de déterminer cette température. En effet, le Cu_2Se est liquide à la température du procédé et possède une émissivité nettement supérieure à celle du $\alpha\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Par conséquent l'appel de puissance de chauffe du substrat augmente lorsque du Cu_2Se est présent afin de maintenir la température de consigne constante. Plus la quantité de Cu_2Se est importante, plus la puissance nécessaire au maintien de la température de consigne l'est également. Ainsi, lorsque la stoechiométrie est dépassée, il y a une relation de proportionnalité entre la pression de vapeur saturante du cuivre et donc la quantité de Cu_2Se et la puissance de chauffe du substrat. Le tracé de la puissance de chauffe en fonction de la pression de vapeur saturante du Cuivre donne donc une droite. Avec l'extrapolation linéaire de cette droite il est possible de calculer le flux de cuivre nécessaire à l'obtention d'une puissance similaire à celle demandée lors de l'étape 2 avant la transition. Ce flux correspond à une température de cellule de 892°C . La figure 2.11 montre la démarche suivie.

Bien que cette cellule ait été fonctionnelle, l'analyse par diffraction des rayons X nous a montré que celle-ci était sous stoechiométrique en cuivre. En effet, la position du pic de diffraction correspondant au plan (112) était décalée vers les plus grands angles en comparaison avec les cellules dont la stoechiométrie a été dépassée. Ainsi, en augmentant la température de la cellule à 895°C , nous avons obtenu une cellule fonctionnelle et légèrement sous stoechiométrique en cuivre et cette température a été retenue pour la campagne de croissance via le procédé 1 étape. La figure 2.12 montre le pic de diffraction correspondant au plan (112) du $\alpha\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ de cette série et la figure 2.13 montre un diagramme température temps du procédé 1-étape avec les flux d'éléments envoyés et les composés formés.

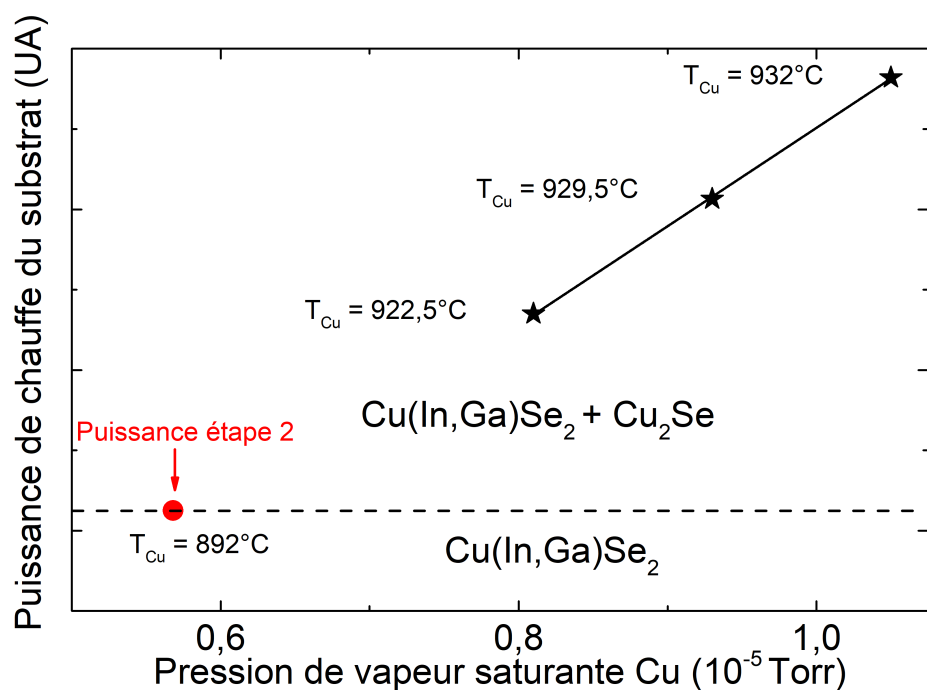


FIGURE 2.11 – Puissance de chauffe du substrat en fonction de la pression de vapeur saturante du cuivre. Lorsque la stoechiométrie en cuivre est dépassée, il y a formation de Cu_2Se possédant une émissivité nettement supérieure à celle du Cu(In,Ga)Se_2 . Cette différence d'émissivité se traduit pas une augmentation de l'appel de puissance afin de maintenir le substrat à la température de consigne. La puissance nécessaire est alors proportionnelle à la quantité de Cu_2Se et l'extrapolation linéaire permet d'obtenir le flux de Cuivre afin que la couche soit stoechiométrique en cuivre.

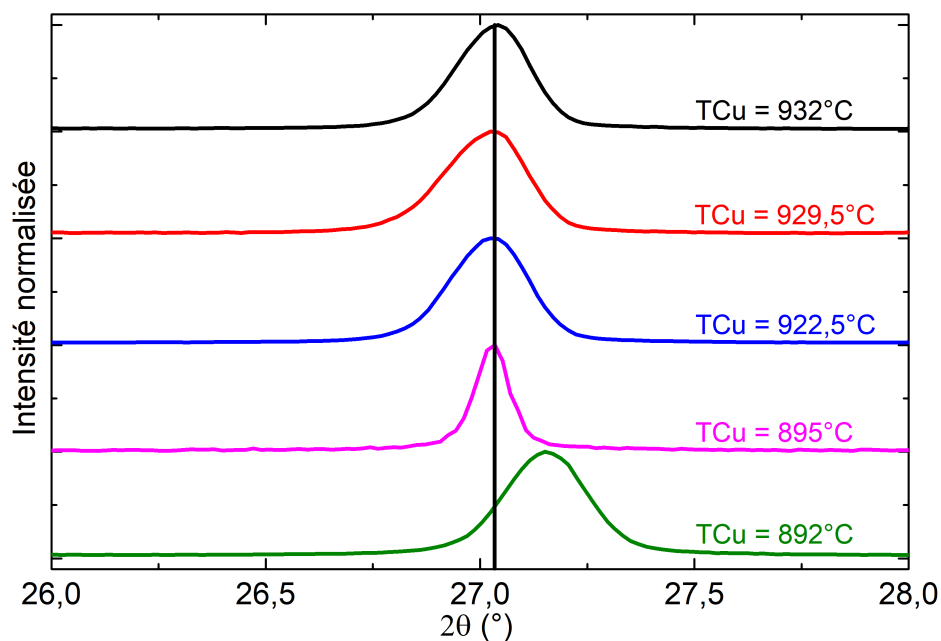
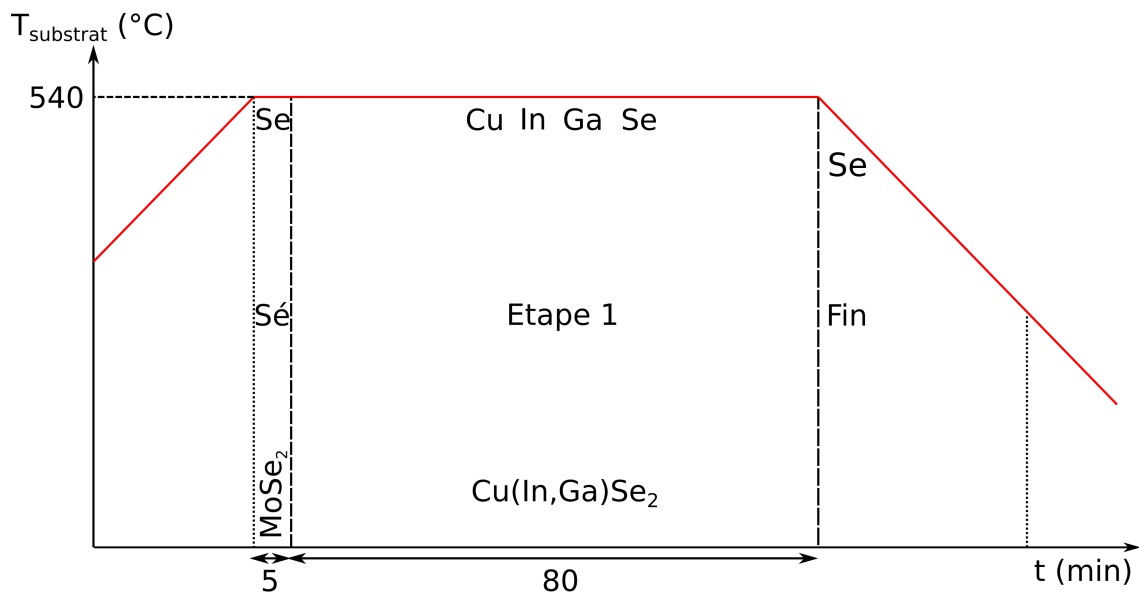


FIGURE 2.12 – Pics de diffraction correspondants aux plans (112) de la campagne de calibration du flux de Cuivre du procédé 1-étape.

Procédé 1 étape



Procédé 3 étapes

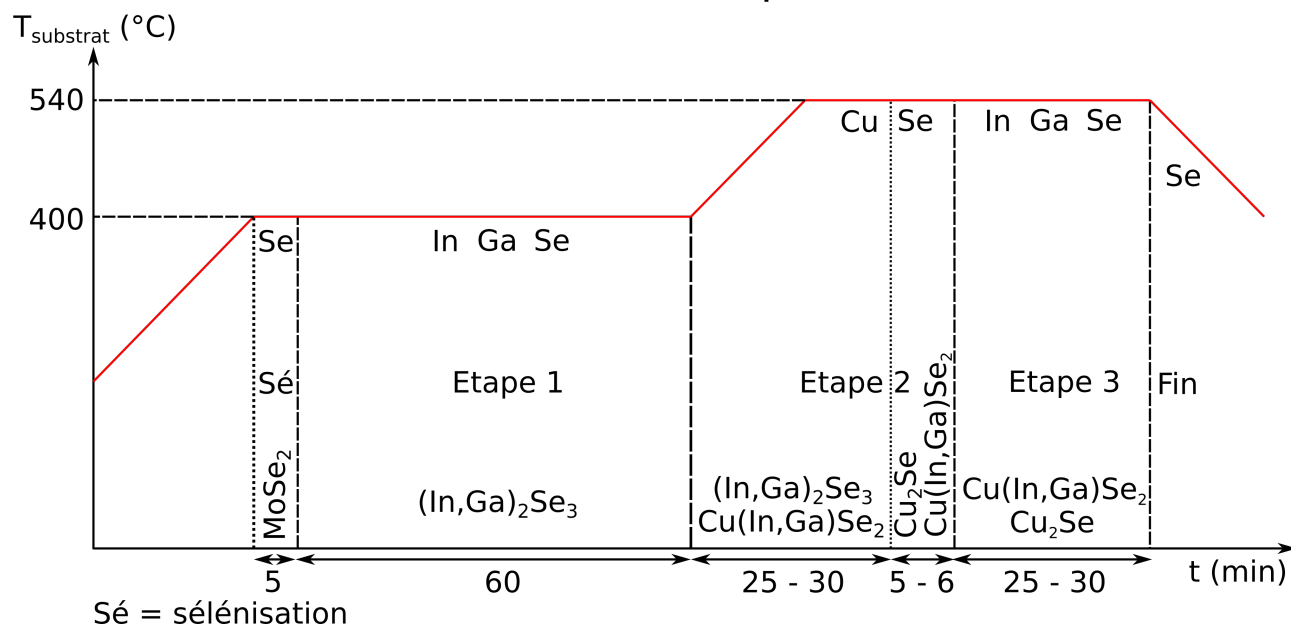


FIGURE 2.13 – Diagramme température-temps, identification des étapes, des flux d'élément envoyés et des composés formés et présents lors de ces étapes.

Chapitre 3

Propriétés de l'absorbeur et taux de gallium.

Cette section vise à comprendre les mécanismes responsables de la baisse des performances des cellules photovoltaïques à grand gap. Deux campagnes de croissance de cellules à base de Cu(In,Ga)Se_2 sur substrat de SLG ont été menées. La première série d'absorbeurs a été obtenue par procédé 3-étapes et la seconde par procédé 1-étape selon les paramètres définis dans le chapitre précédent. Seuls les flux d'éléments III ont été ajustés afin de faire varier la composition. La série 1-étape a été réalisée afin de s'affranchir de l'effet du double gradient d'éléments III sur les techniques de caractérisation. En effet, la présence de ce double gradient complique l'interprétation des résultats des différentes techniques de caractérisation. La comparaison des deux séries nous permet d'isoler en partie l'effet du double gradient sur les caractéristiques des cellules obtenues. La gamme de composition s'étend du CuInSe_2 ($x = 0$) au CuGaSe_2 ($x = 1$) pour la série 3-étapes et de $x = 0.22$ à $x = 0.9$ pour la série 1-étape. Le tableau 3.1 rassemble les compositions visées et obtenues lors de ces deux campagnes ainsi que les spécificités liées aux procédés de croissance.

$x_{visé}$	$x_{3-étapes}$	$x_{1-étape}$	Procédé	Vitesse de croissance (Å/s)	T_{Cu} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{Sélénisation}$ ($^{\circ}\text{C}$)
0	0	-				
0.2	0.19	0.22	3-étapes	2.61	970	400
0.35	0.37	0.39				
0.5	0.47	0.51				
0.7	0.65	0.7	1-étape	3.75	895	540
0.9	0.87	0.9				
1	1	-				

TABLE 3.1 – Compositions visées et obtenues pour les échantillons issus des procédés 3-étapes et 1-étape et spécificités des deux procédés.

L'étude de l'évolution des propriétés des cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 est menée à travers différentes techniques d'analyse. Les propriétés structurales sont étudiées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Les propriétés optoélectroniques sont étudiées par $J(V)$, efficacité quantique externe (EQE) et Photoluminescence (PL).

3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation reposant sur la diffusion élastique et cohérente d'ondes électromagnétiques par des structures ordonnées. Afin qu'il y ait diffraction par un cristal, la longueur d'onde des photons composant le faisceau incident doit être du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires des plans atomiques qui le compose. Dans ce cas, chaque atome devient un centre diffuseur d'une onde sphérique de même énergie que l'onde incidente et il y a diffraction dans les directions où les ondes diffusées présentent des différences de phase constructives. Ainsi, il est possible à partir de cette technique, d'obtenir des informations indirectes sur la structure cristalline analysée via les figures d'interférence mesurées.

Le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de cette thèse est un D8 Bruker haute résolution. Le tube générateur de rayons X, dont la cible est composée de cuivre est fixe. Les électrons sont accélérés à une tension de 40 kV. La décélération qu'ils subissent lorsqu'ils collisionnent la cible produit un fond continu de rayonnement auquel s'ajoutent les raies $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ et Cu-K_{β} . Afin de soustraire le fond de freinage et la raie Cu-K_{β} du rayonnement incident, un miroir de Göbel est utilisé. Le miroir de Göbel est un dispositif interférentiel qui permet de sélectionner uniquement les raies $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ et $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ tout en focalisant le rayonnement ce qui cause un gain d'intensité d'un facteur 10. Un monochromateur germanium 3 réflexions peut être ajouté au dispositif afin d'éliminer la raie $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$. Dans ce cas, la résolution des spectres de diffraction est accrue toutefois, l'intensité du faisceau généré est diminuée. En effet, une grande partie des photons est filtrée par le monochromateur. Le porte échantillon peut effectuer des rotations selon les 3 axes possibles. Nous disposons de deux détecteurs, un scintillateur et un PSD (Position Sensitive Detector). Le PSD est un détecteur linéaire, qui permet une acquisition simultanée pouvant aller jusqu'à 1600 points. C'est une barrette de 50 mm de largeur comprenant 1600 canaux de détection chacun séparés d'un espace δx . Lorsque l'échantillon est mis en rotation et avance d'un pas angulaire, le détecteur se décale d'un point. Il effectue donc jusqu'à 1600 mesures par pas angulaire et l'intensité résultante pour le pas angulaire considéré est ensuite moyennée. Ainsi, l'intensité enregistrée avec le PSD en un seul passage est équivalente à l'intensité cumulée de nombreuses mesures effectuées avec le scintillateur. La figure 3.1 montre une photographie du dispositif expérimental et un schéma de principe.

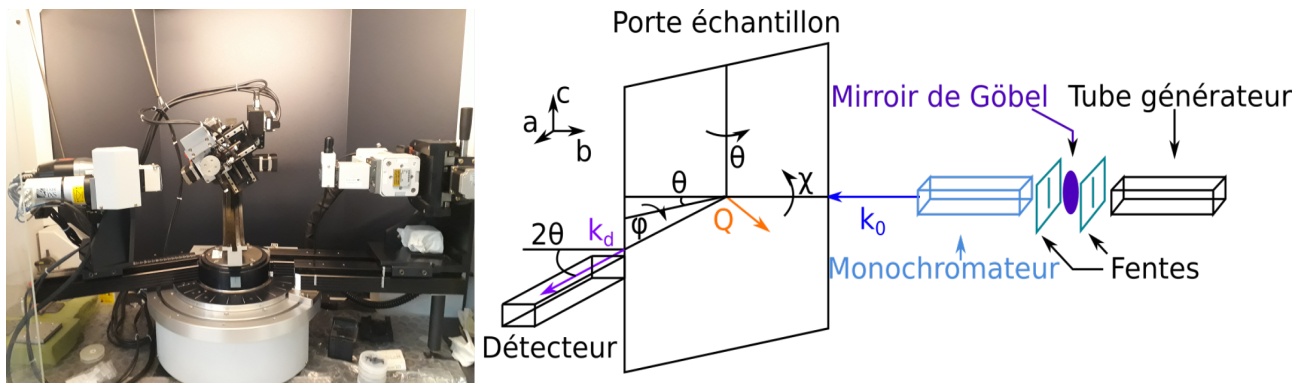


FIGURE 3.1 – Photographie du diffractomètre de rayons X et schéma de principe.

Avec ce dispositif, il est possible d'effectuer diverses analyses en fonction de la façon dont le porte échantillon et le détecteur sont mis en rotation. La polycristallinité des échantillons limite le type de manipulations pouvant être réalisées, les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse

l'ont été en mode $\theta - 2\theta$. Dans cette configuration, lorsque l'échantillon effectue une rotation d'un angle θ , le détecteur effectue une rotation de 2θ . Le spectre issu de cette analyse nous permet d'identifier les phases en présence, d'estimer la taille moyenne des cristallites et d'obtenir une information sur l'orientation préférentielle des cristallites.

En effet, les phases en présence sont identifiées à l'aide des mesures des distances interréticulaires des plans atomiques constitutifs du cristal. Connaissant la structure cristalline, il est ensuite possible d'obtenir les paramètres de maille à partir des pics de diffraction mesurés. La distance interréticulaire des plans hkl est déduite de la position angulaire du détecteur à partir de la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = k\lambda \quad (3.1)$$

L'élargissement des pics de diffraction observé sur les spectres est causé par deux phénomènes physiques distincts. Le premier est dû à une modification des distances interréticulaires causées par des déformations correspondantes aux contraintes thermiques ou aux désaccord de paramètre de maille pour les matériaux épitaxiés. En effet, lors du procédé de croissance, les différentes couches constitutives du matériau sont chauffées et refroidies. En fonction de la différence de coefficient de dilatation thermique des couches et de la rampe de température, des contraintes thermiques de compression ou de traction d'une intensité variable sont générées. Il en résulte un déplacement des plans atomiques d'une distance δd_{hkl} . Cette déformation est liée à la variation de l'angle de diffraction par :

$$\frac{\delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \varepsilon = \frac{\delta\theta}{\tan(\theta)} \Leftrightarrow \delta\theta = \varepsilon \tan(\theta) \quad (3.2)$$

où ε est la déformation et θ l'angle de diffraction.

Par conséquent, une distribution inhomogène de contraintes internes cause un élargissement du pic de diffraction dû à la distribution de distances interréticulaires correspondantes.

Par ailleurs, cette largeur à mi-hauteur est également reliée à la taille des cristallites par la relation de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{k\lambda}{(FWHM - p)\cos(\theta)} \quad (3.3)$$

où k est un facteur de forme sans dimension égal à 0.89 pour la plupart des cristaux, λ est la longueur d'onde incidente, FWHM (Full Width at Half Maximum) est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, p la précision de l'appareil de mesure (30 secondes d'arc) et θ l'angle de l'onde incidente.

Ainsi, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en mode $\theta - 2\theta$ est la somme de ces deux contributions.

Afin d'obtenir des informations relatives à la qualité cristalline, il est possible d'effectuer un ω scan. Dans cette configuration, le porte échantillon et le détecteur sont positionnés sur l'angle correspondant au pic de diffraction du plan (hkl). Des rotations de $\delta\theta$ sont effectuées autour du θ d'équilibre correspondant à θ_{hkl} . On observe alors un élargissement du pic de diffraction causé par la désorientation de certains plans atomiques dont les défauts structuraux, tels que les dislocations et les macles, sont la cause. Malheureusement, il n'a pas été possible d'effectuer cette analyse sur le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ car ce matériau est polycristallin. En effet, le faisceau de photons incidents couvre une aire de $0.2 \times 15 \text{ mm}^2$ et par conséquent, comprend un très grand nombre de cristallites dont les plans atomiques peuvent être orientés selon toutes les directions possibles par rapport au substrat.

Ainsi, cette analyse conduirait à une mesure d'intensité constante et nous n'obtiendrions donc aucune information.

Par rotation de 90° du tube X et de l'angle χ , il est possible de se placer en configuration de diffraction de surface, le faisceau X peut alors être réglé en incidence rasante. L'angle d'incidence α peut être ajusté avec une précision de 0.01° à de faibles valeurs, sous l'angle critique correspondant à l'angle de Brewster en optique conventionnelle. Le faisceau X pénètre alors très peu dans le matériau (onde évanescente) et on peut analyser les premiers nanomètres de la surface. Toutefois, l'intensité collectée diminue considérablement ce qui complique les mesures.

Enfin, il est possible d'effectuer une figure de pôle afin d'analyser la texturation de la couche. De nouveau, le porte échantillon et l'échantillon sont positionnés sur l'angle de diffraction correspondant au plan (hkl). Une mesure est alors effectuée pour chaque valeur d'un couple d'angles φ et χ . Le résultat se présente sous la forme d'une projection stéréographique représentant une cartographie de l'orientation du plan réticulaire considéré par rapport au substrat. Nous n'avons pas effectué ces analyses car elles sont très longues à mettre en oeuvre. La figure 3.2 montre le diffractogramme d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35})\text{Se}_2$ ainsi que les plans atomiques accessible par cette mesure.

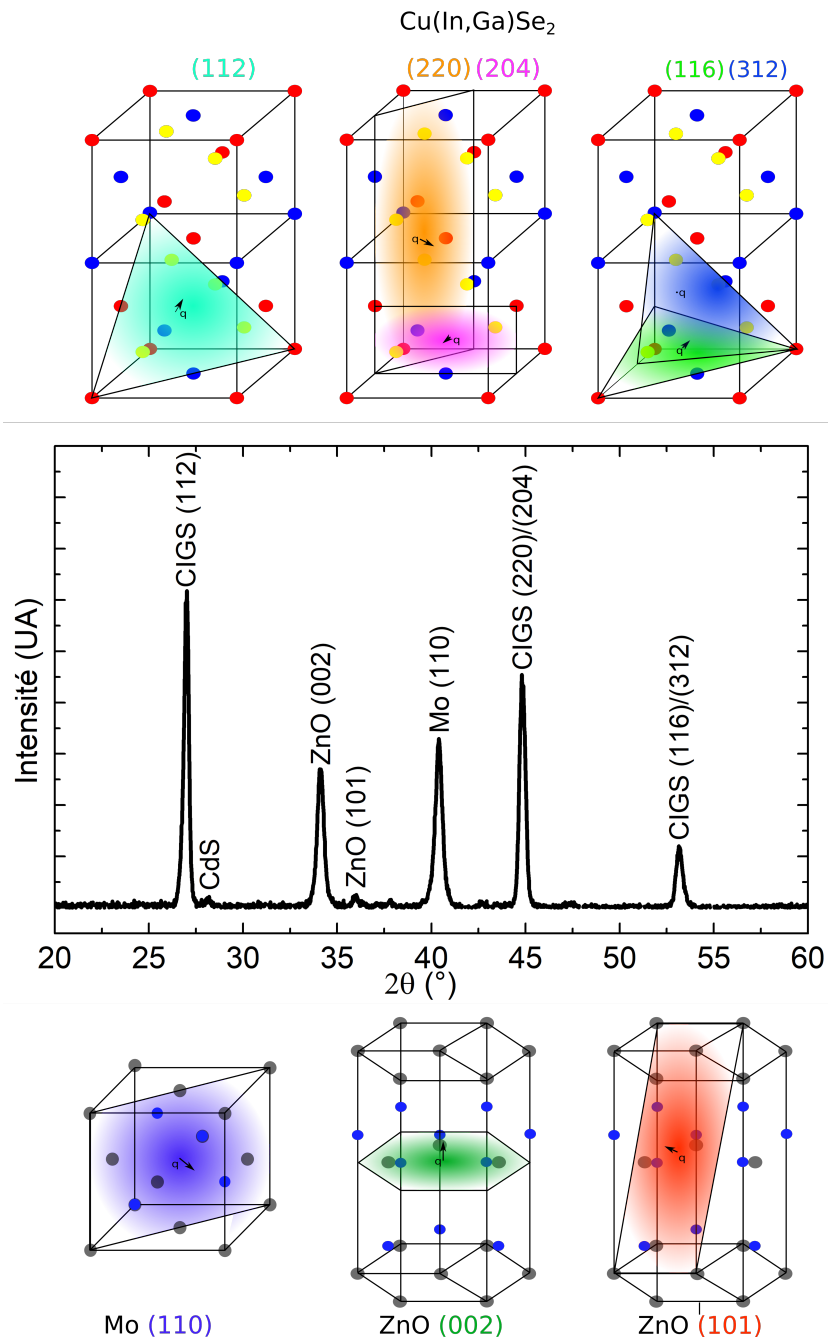


FIGURE 3.2 – Diffratogramme des rayons X en mode $(\theta - 2\theta)$ d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In}_{0.65},\text{Ga}_{0.35})\text{Se}_2$. Les plans (112), (220), (204), (116) et (312) du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ainsi que le plan (110) du molybdène et les plans (002) et (101) du ZnO sont visibles. Pour cette composition, les plans (220) et (204) ainsi que (116) et (312) du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ne peuvent être résolus.

3.1.1 Analyse de la diffraction des rayons X.

Comme la grande majorité des alliages, le $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)},\text{Ga}_{(x)})\text{Se}_2$ suit la loi de Vegard, ce qui signifie que l'évolution des paramètres de maille avec le taux de gallium est linéaire. Sur le domaine angulaire analysé, les raies de diffraction des plans (112), (220), (204), (116) et (312) sont détectées. Le tableau 3.2 rassemble les distances interréticulaires ainsi que les angles de diffraction correspondants pour le CuInSe_2 et le CuGaSe_2 .

(hkl)	dhkl (Å)		2θ (°)	
	CuInSe ₂	CuGaSe ₂	CuInSe ₂	CuGaSe ₂
(112)	3.34	3.22	26.64	27.67
(204)	2.05	1.98	44.16	46.11
(220)	2.04	1.97	44.27	46.69
(116)	1.75	1.67	55.22	55.00
(312)	1.74	1.69	52.42	54.25

TABLE 3.2 – Distances interréticulaires et angles de diffraction en fonction du plan atomique considéré pour CuInSe_2 ($x = 0$) et CuGaSe_2 ($x = 1$).

À partir du tableau 3.2, on remarque que les plans (204) et (220) ainsi que les plans (116) et (312) ont des distances interréticulaires très proches et par conséquent diffractent à des positions angulaires très voisines. De plus, on remarque que pour ces plans, la position relative des pics de diffraction s'inverse entre $x = 0$ et $x = 1$. En effet, le pic de diffraction du plan (204) du CuInSe_2 est positionné à un 2θ plus faible que celui du plan (220). Pour $x = 1$, c'est le pic de diffraction du plan (220) qui est positionné à un 2θ plus faible que le plan (204). Il en va de même pour les plans (116) et (312). Ce phénomène s'explique par la distortion tétraédrique du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ qui a été présentée section 1.3.1.1. Ainsi, pour une composition de $x = 0.25$, composition pour laquelle la distortion tétraédrique est nulle ($c = 2a$), les pics des plans (204) et (220) ainsi que ceux des plans (116) et (312) sont positionnés au même 2θ . Il serait en théorie possible de résoudre ces pics pour toutes compositions différentes de $x = 0.25$, toutefois, l'élargissement des pics de diffraction ne nous permet de les résoudre qu'à partir des compositions $x > 0.5$.

La figure 3.3 montre les résultats de diffraction des rayons X mesurés sans monochromateur sur les deux séries d'échantillons réalisées par les procédés 3-étapes et 1-étape.

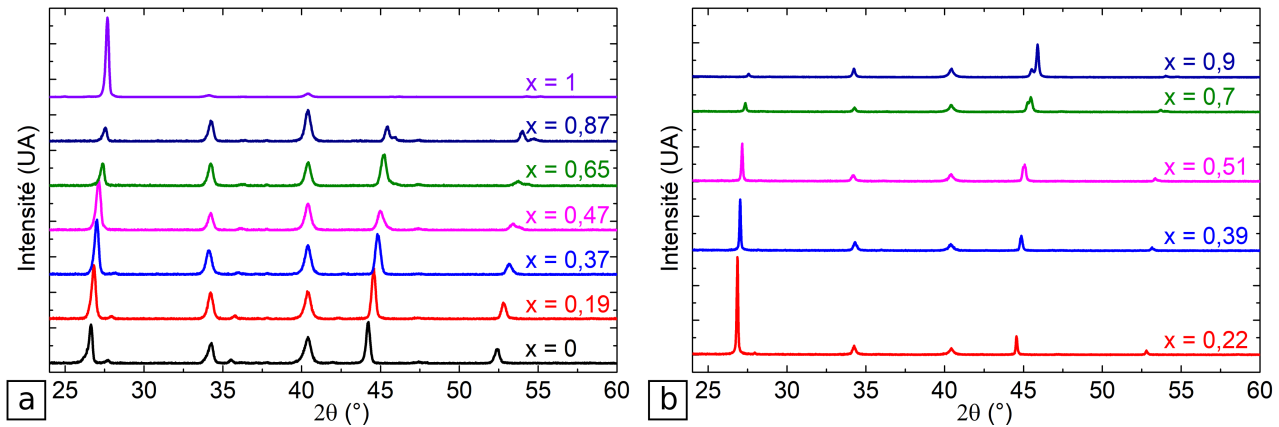


FIGURE 3.3 – Diffractogrammes des rayons X des cellules photovoltaïques obtenues par a) procédé 3-étapes b) procédé 1-étape. La composition en gallium est déduite à partir de ces mesures.

La composition des échantillons a été déduite de la position du pic de diffraction du plan (112) à partir de la relation de Bragg. Bien que le taux de cuivre puisse impacter les distances interréticulaires, pour chacune des campagnes nous nous sommes assurés que nos échantillons soient le plus proche possible de la stoechiométrie en cuivre. En effet, lors du procédé 3-étapes, la stoechiométrie en cuivre est repérée grâce la courbe de puissance de chauffe du substrat (end point detection cf section 2.4.2.1.). Pour le procédé 1-étape, une série d'expérience a été effectuée afin de calibrer le flux de cuivre comme expliqué dans la section 2.4.2.2..

L'intensité diffractée par les plans (hkl) est proportionnelle au nombre de plans (hkl) parallèles au substrat. Comme le nombre de cristallites atteint par le faisceau incident est très grand, si la couche ne présente pas d'orientation préférentielle de croissance, il devrait statistiquement y avoir le même nombre de plans (hkl) parallèles au substrat pour tous les plans (hkl) possibles. L'évaluation des orientations préférentielles de croissance a été effectuée en se référant à une poudre parfaitement isotrope ce qui signifie que cette poudre contient le même nombre de cristaux orientés selon tous les plans atomiques possibles. Pour une telle poudre, l'intensité diffractée dépend des plans atomiques considérés via le facteur de structure. Les fiches JCPDS donnent l'intensité relative des pics de diffraction en fonction du plan atomique considéré. Ainsi, pour le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, le pic (112) est celui dont l'intensité diffractée est maximale suivi des pics (220),(204) pour lesquels l'intensité diffractée est de 79% en comparaison du pic (112). La normalisation est donc effectuée en divisant l'intensité des pics (220),(204) par le pourcentage correspondant. L'intensité brute a été calculée à partir de l'aire sous les pics de diffraction. La figure 3.4 montre les rapports d'intensité des pics de (112) et (220)(204) normalisés des couches issues des procédés 1-étape et 3-étapes.

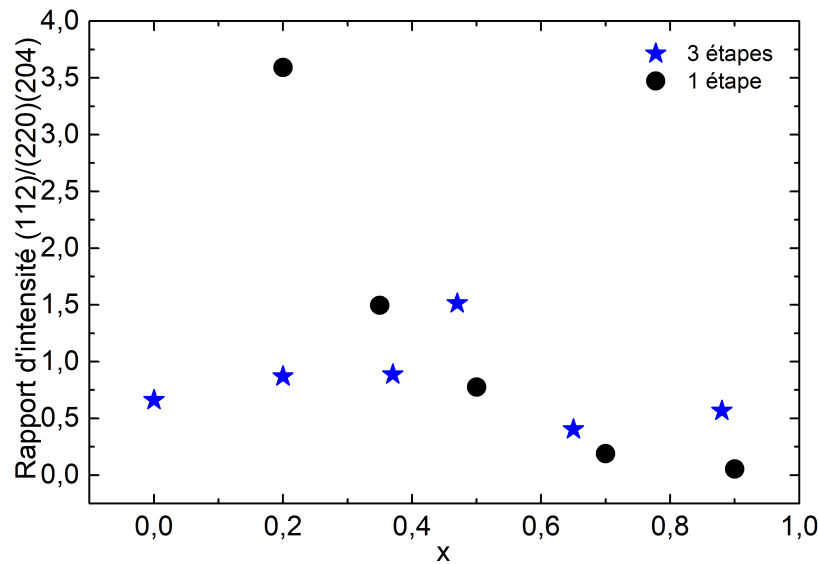


FIGURE 3.4 – Rapports d'intensité normalisés des pics de diffraction correspondants aux plans (112) et (220),(204) des couches obtenues par les procédés 1-étape et 3-étapes.

Comme le montre la figure 3.4, la distribution des rapports d'intensité des pics de diffraction des plans (112) et (220),(204) des couches obtenues par le procédé 3-étapes est proche de 1 avec de légères fluctuations qui gagnent en importance pour $x > 0.4$. Il est possible que la recristallisation qui a lieu lors du procédé 3-étapes, conduise à une orientation aléatoire des cristallites. En revanche, il y a une corrélation claire pour les couches obtenues par le procédé 1-étape. En effet, on constate que le plan (112) est privilégié pour de faibles taux de gallium. Une augmentation de ce dernier s'accompagne d'une diminution exponentielle de l'intensité diffractée par les plans (112) au profit des plans (220) et (204). Ce rapport devient inférieur à 1 pour des couches dont le taux de gallium est supérieur à 50% passant de plus de 3.5 pour la composition $x = 0.22$ à 0.05 pour la composition $x = 0.9$. Ce constat montre une évolution dans le mécanisme de croissance avec le taux de gallium. L'orientation préférentielle des cristallites a été un sujet abordé de nombreuses fois dans la littérature. Bien que de nombreux paramètres puissent impacter l'orientation préférentielle des cristallites lors de la croissance, il semblerait que deux facteurs aient un impact majeur sur cette dernière : la quantité de sodium disponible lors de la transition et la température de dépôt. En effet, dans l'étude initié par Couzinie-Devy et al. [31], les auteurs établissent une corrélation entre l'orientation cristalline privilégiée et la quantité de sodium disponible ainsi que la température du substrat. Ils montrent que l'intensité diffractée par le plan (112) augmente avec la quantité de sodium et, parallèlement à cela, qu'elle augmente aussi avec la température de croissance. Lors de nos campagnes, comme il a été mentionné plus haut, tous les paramètres ont été maintenus constants excepté la composition. Ainsi, nous pouvons raisonnablement faire l'hypothèse que la quantité de sodium disponible lors des croissances n'a pas varié, bien qu'il est vrai, comme nous le verrons plus tard, que la densité de joints de grains augmente avec le taux de gallium, ce qui peut impacter la diffusion du sodium à travers la couche. Par conséquent, se pose la question de la température. La température de dépôt a été maintenue constante sur toute la gamme de composition. Néanmoins, une augmentation du taux de gallium devrait être accompagnée d'une élévation de la température de croissance afin que les phénomènes sous jacents de croissance tels que la diffusion des éléments ou le murissement des grains soient de qualité équivalente comme c'est le cas pour d'autre semi-conducteurs tels que $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{As}$ comme nous l'avons vu section 1.4. Compte tenu

de ces éléments, il est possible que la tendance de l'évolution de l'orientation préférentielle avec le taux de gallium observée sur la série 1-étape soit démonstrative d'un changement de mécanisme de croissance relié à la température du substrat. Pour les cellules à faible taux de gallium, la température serait suffisamment élevée pour que l'orientation de croissance selon le plan (112) puisse être privilégiée. Avec une élévation du taux de gallium, il se pourrait que la température de croissance, qui est la même pour toute la série ($T = 540^{\circ}\text{C}$), devienne progressivement insuffisante pour que les mêmes mécanismes de croissance se produisent. Il en résulterait une augmentation de la proportion des cristallites dont les plans (220) et (204) parallèles au substrat.

Nous avons ensuite effectué une mesure du pic (112) en haute résolution (pas de 0.006°) avec monochromateur afin de s'affranchir de l'effet des interférences des raies $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ et $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ du cuivre sur le diffractogramme. La figure 3.5 présente les pics obtenus.

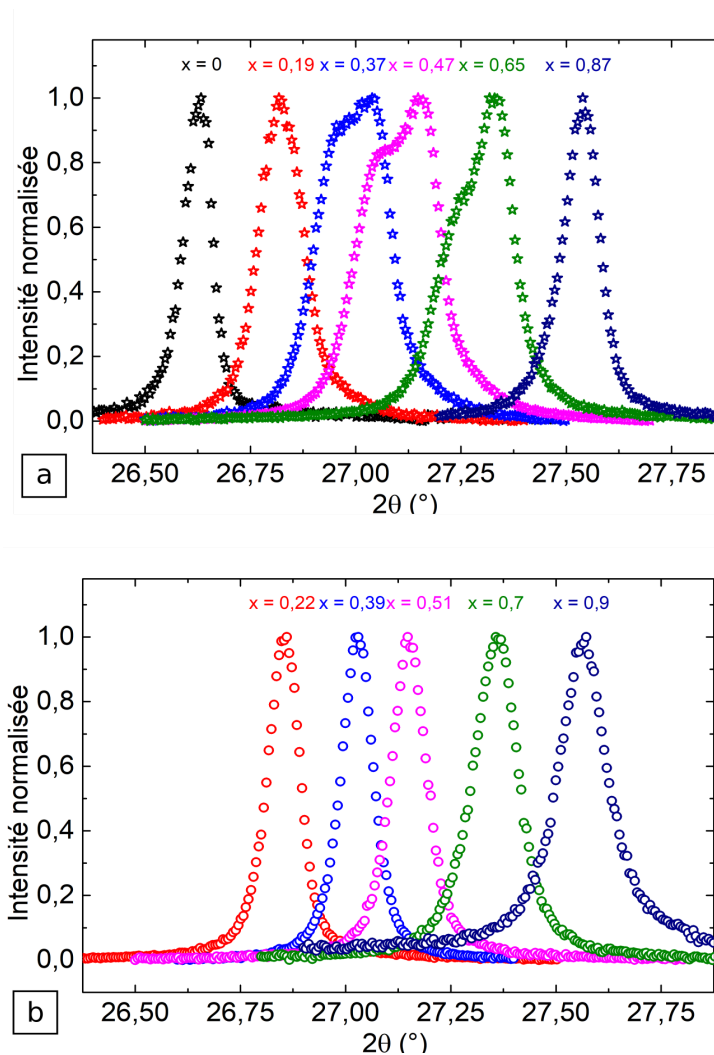


FIGURE 3.5 – Pics de diffraction du plan (112) mesurés en haute résolution avec monochromateur. a) Procédé 3-étapes b) procédé 1-étape. La composition des différentes couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été évaluée à travers une modélisation du pic (112).

Sur la figure 3.5b, nous pouvons voir que les pics de diffraction des plan (112) des couches obtenues par le procédé 1-étape sont symétriques, ce qui signifie une absence de gradient d'éléments III. En effet, lors de ce procédé, tous les éléments sont déposés simultanément. Par conséquent, il n'y

a pas de variations spatiales du potentiel chimique et donc pas d'interdiffusion. Sur la figure 3.5a, nous pouvons également constater que le pic de diffraction du CuInSe_2 est symétrique en raison de l'absence de gallium. En revanche, les pics de diffraction des couches contenant de l'indium et du gallium sont structurés. L'intensité des pics est la résultante de deux contributions, la première, aux faibles angles, et la seconde, aux plus grands angles. Cette structuration évolue avec le taux de gallium. En effet, pour de faibles taux de gallium, la contribution aux faibles angles est plus importante que celle aux plus grands angles. Progressivement, la contribution aux grands angles augmente jusqu'à $x = 0.88$ où la première contribution semble avoir complètement disparu.

Les largeurs à mi-hauteur extraites des pics de diffraction du plan (112) mesurés avec monochromateur en fonction du taux de gallium sont présentées figure 3.6.

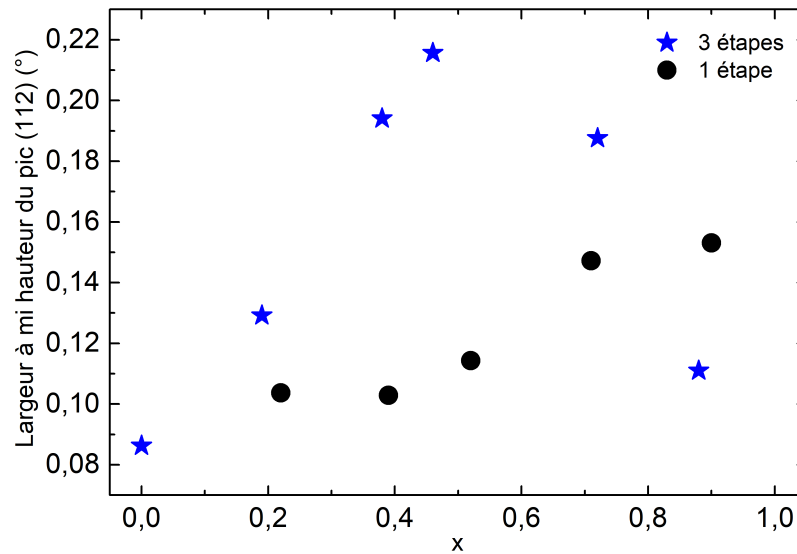


FIGURE 3.6 – Largeurs à mi-hauteur extraites de la mesure des pics de diffraction correspondants aux plans (112) avec monochromateur des couches obtenues par les procédés 3-étapes et 1-étape.

Lors de la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, la rampe de température de $12^\circ\text{C}/\text{min}$ imposée lors de la l'élévation ou de la baisse de la température du substrat limite les contraintes thermiques générées dans le matériau. Il est donc probable que les contraintes n'excèdent pas le domaine élastique et que les déformations occasionnées soient très faibles ou nulles. Dans ce cas, la contribution des déformations à l'élargissement des pics de diffraction ne jouerait qu'un rôle mineur, la contribution principale étant due à la faible taille des cristallites. Les couches obtenues par procédé 1-étape présentent une largeur à mi-hauteur constante jusqu'à la composition $x = 0.39$. Au-delà de cette composition, la largeur à mi-hauteur augmente, signifiant une diminution de la taille des cristallites. Pour le procédé 3-étapes, la largeur à mi-hauteur augmente de manière importante de $x = 0$ à $x = 0.47$ puis diminue. Dans ce cas, une composante supplémentaire rentre en compte dans l'élargissement du pic de diffraction. En effet, la distribution d'éléments III à travers l'épaisseur de la couche cause une distribution de paramètres de maille et donc de distances interréticulaires. Ainsi, la couche contient des plans (hkl) espacés d'une distance interréticulaire variable étant fonction de la composition en éléments III. Sur l'épaisseur totale du matériau, les distances d_{hkl} sont donc comprises dans un intervalle imposé par les compositions minimale et maximale du double gradient et le matériau diffracte par conséquent sur l'intervalle d'angles de diffraction associé.

3.1.2 Modélisation du pic de diffraction correspondant au plan (112).

Afin d'analyser ces résultats en détail, nous avons développé une modélisation du pic pour pouvoir reconstruire le signal à partir du double gradient d'éléments III. La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation qui a déjà été utilisée en vue d'étudier l'interdiffusion des éléments III [10, 79]. Dans ces études, la diffusion du gallium dans le CuInSe_2 et celle de l'indium dans le CuGaSe_2 en fonction des conditions de croissance sont analysées à travers diverses techniques de caractérisation comprenant le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) et la diffraction des rayons X. On constate alors que la structuration de l'intensité du pic de diffraction est étroitement liée au profil spatial de composition. De plus, une approche similaire à celle présentée dans cette thèse a été effectuée en vue d'étudier la distribution des orientations préférentielles de croissance résolue spatialement [35]. Cette étude comprend une modélisation de l'intensité du pic de diffraction (112) pour des couches ayant divers gradients d'éléments III connus. La distribution de composition est déterminée par des mesures EDX effectuées sur la tranche des échantillons avec un pas < 100 nm. Enfin, une étude similaire a été menée sur les profils de composition prenant en compte le taux de cuivre et l'orientation préférentielle en fonction de la profondeur [6]. Les informations obtenues sont ensuite croisées à un profil établi par GD-OES (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy), une figure de pôle et une analyse GI-XRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction). Ainsi, ces études ont montré que l'analyse par diffraction des rayons X était une technique suffisamment fiable et sensible pour étudier les phénomènes de diffusion des éléments et obtenir des informations qualitatives sur la distribution spatiale des compositions à travers la couche de Cu(In,Ga)Se_2 . Comme il a été spécifié plus haut, nous nous sommes assurés d'être le plus proche possible de la stoechiométrie en cuivre qui est repérée par la courbe de puissance pour le procédé 3-étapes et par une calibration du flux de cuivre à travers une série de croissance dans le cas du procédé 1-étape. De cette manière, nous nous sommes assurés que la position du pic de diffraction ne soit pas biaisée par le taux de cuivre. De plus, comme nous le verrons dans la prochaine section, les couches de composition $x < 0.5$ ne présentent qu'un grain sur l'axe de croissance, par conséquent, il ne peut pas y avoir de biais impliqués par un changement d'orientation préférentielle en fonction de la profondeur sondée pour ces compositions. Dans notre modèle, la couche de Cu(In,Ga)Se_2 est discrétisée en plusieurs sous-couches pour lesquelles un taux de gallium est assigné. Cette première étape nous permet de générer un profil de composition d'éléments III. Ensuite une intensité de diffraction est calculée pour chaque sous couches. Une fois que les intensités de chaque sous-couche composant la couche de Cu(In,Ga)Se_2 ont été calculées, celles-ci sont sommées pour obtenir le pic de diffraction de la couche de Cu(In,Ga)Se_2 . Plusieurs sous-couches pouvant avoir la même composition au sein du double gradient, elles auront donc une contribution multiple à l'intensité comptant pour l'angle de diffraction correspondant. Ainsi, la multiplicité des sous-couches ayant la même composition a une influence majeure sur la structuration du pic de diffraction résultant.

La figure 3.7 montre un schéma de principe de la modélisation de l'intensité diffractée par le plan (112) d'une couche de Cu(In,Ga)Se_2 .

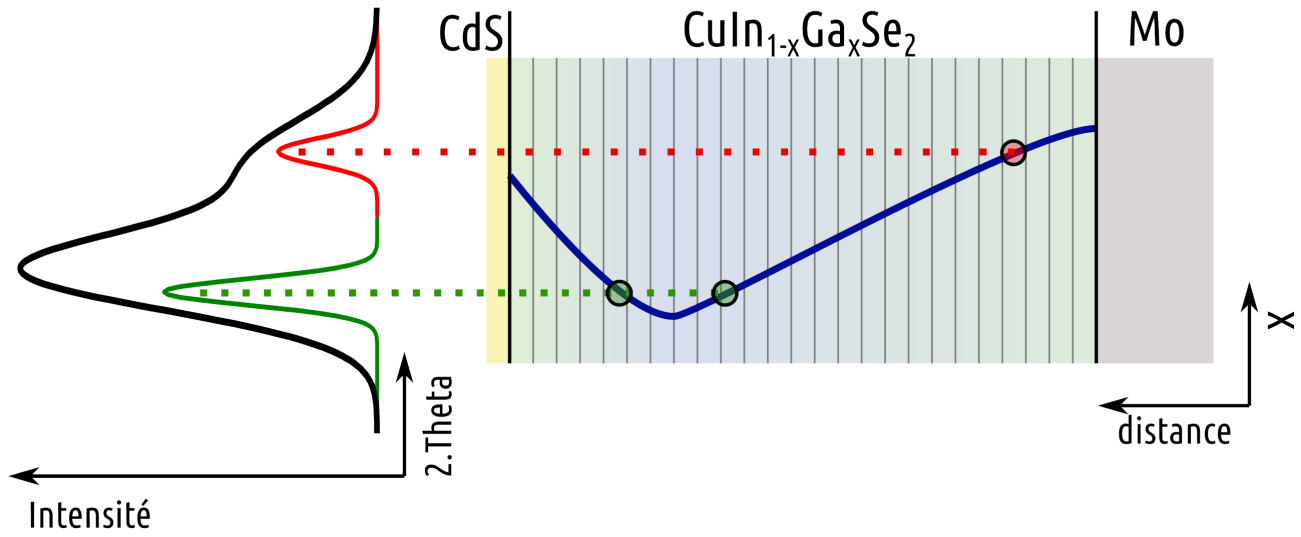


FIGURE 3.7 – Schéma de principe de la modélisation de l'intensité diffractée par la couche de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$.

Sur l'exemple présenté figure 3.7, nous pouvons voir que le pic vert est constitué par l'intensité diffractée par 2 sous-couches ayant la même composition mais situées à des profondeurs différentes. De plus, ces sous-couches sont situées à proximité de la surface, par conséquent leurs contributions à l'intensité totale est importante. Par comparaison, le pic rouge est composé d'une seule contribution atténuée par l'absorption cumulée des sous-couches précédentes. La somme de la contribution de l'ensemble des sous-couches cause la structuration du pic de diffraction des rayons X observée.

Notre modèle ne contient qu'un degré de liberté qui rend compte de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction occasionnée par la taille des cristallites et l'élargissement induit par la précision de l'appareil de mesure. Les autres paramètres étant fixés par l'observation de la mesure expérimentale et par les conditions de croissance, le seul degré de liberté accordé pour la modélisation du pic de diffraction rend notre méthode robuste tout en permettant de reconstituer fidèlement les pics de diffraction mesurés.

Pour obtenir une forme de gradient reproduisant fidèlement le phénomène d'interdiffusion, nous nous sommes inspirés d'un modèle ayant permis l'ajustement d'un profil SIMS issu de la publication de Hara et al. [54] présenté figure 3.8.

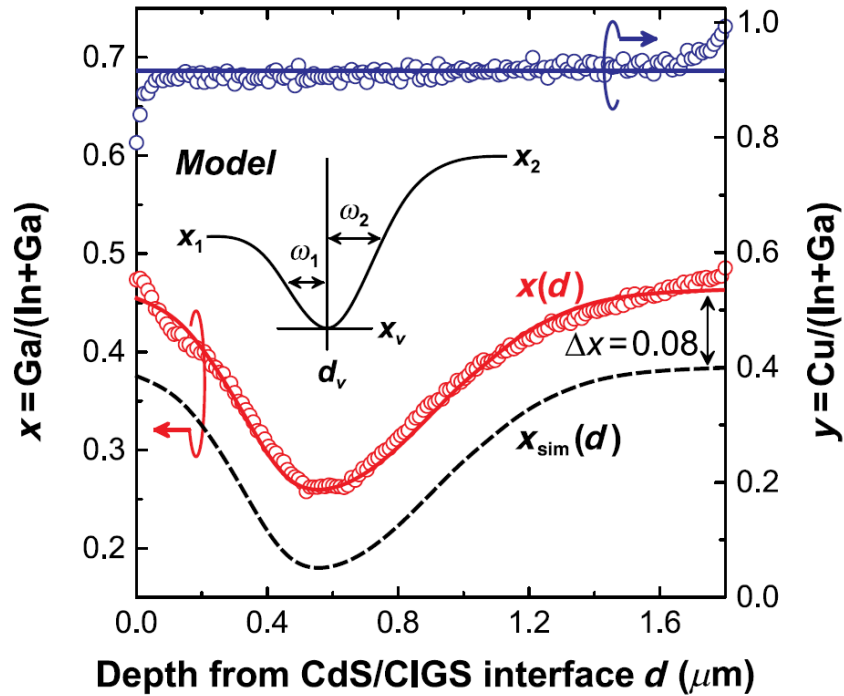


FIGURE 3.8 – Modélisation du double gradient d'éléments III inspirée de la publication de Hara et al. (figure issue de [54]).

Le double gradient d'éléments III est modélisé à partir de deux demi-gaussiennes de largeurs à mi-hauteur paramétrables et dont la jonction constitue le minimum de composition en gallium du double gradient communément appelé le notch. La profondeur à laquelle le notch se situe dépend de l'enrichissement en cuivre ayant lieu pendant la deuxième étape après la transition [121]. En effet, l'enrichissement en cuivre fixe la durée de l'étape 3. Plus ce dernier est important et plus la durée de l'étape 3 l'est également afin que l'intégralité du $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$ soit consommée. Ainsi, la position du notch se déplace en profondeur dans la couche en fonction de ce paramètre. Parallèlement à cela, l'enrichissement et le taux de cuivre final de la couche ont également un impact sur l'étendue du double gradient et son amplitude [19]. En effet, une augmentation de la durée de l'étape 3 implique que les éléments III bénéficient d'une durée plus importante pour interdiffuser. Il en résulte que plus l'enrichissement en cuivre est important, plus le gradient est étendu et moins ce dernier est ample. Lors de nos campagnes de croissance, nous avons travaillé à vitesse de dépôt et enrichissement en cuivre constants. Pour cette raison, la position du notch a été maintenue à la même position indépendamment de la composition moyenne de la couche. Les taux de gallium des compositions minimale (au notch) et maximales (aux interfaces) sont également paramétrables. L'observation du pic de diffraction nous renseigne sur ces compositions. En effet, comme expliqué dans la section précédente, l'élargissement du pic de diffraction est causé par la distribution de distances interréticulaires entre les différents plans (112) diffractants. Le début du signal, aux faibles angles, donne la composition du notch et la fin du signal, aux grands angles donne le taux de gallium maximum, les compositions aux interfaces.

Une fois le double gradient généré, l'intensité de chaque sous-couche est calculée. L'intensité diffractée est proportionnelle aux facteurs suivants [8] :

$$I \propto \int F_{hkl}^2 G_{hkl} A_{hkl} B_{hkl}(\theta - \theta_B(z), \delta\theta(z)) d\theta \quad (3.4)$$

où F est le facteur de structure, G regroupe les paramètres géométriques, le facteur de Lorentz et le facteur de polarisation :

$$G_{hkl} = \frac{1}{2\sin(\theta)} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (3.5)$$

A représente l'absorption de la sous-couche située à la profondeur z suivant la loi de Beer-Lambert :

$$A_{hkl}(z) = \exp(-2\xi_{IGS}(x)z) \quad (3.6)$$

Le facteur 2 rend compte du fait que le rayonnement traverse 2 fois les sous-couches précédant la sous-couche considérée avant d'atteindre le détecteur, z est la profondeur de pénétration du faisceau incident. $\xi(x)$ est le coefficient d'atténuation massique du $Cu(In_{(1-x)}, Ga_{(x)})Se_2$:

$$\xi(x) = \frac{M_{Cu}\xi_{Cu} + (1-x)M_{In}\xi_{In} + xM_{Ga}\xi_{Ga} + 2M_{Se}\xi_{Se}}{M_{Cu} + (1-x)M_{In} + xM_{Ga} + 2M_{Se}} \quad (3.7)$$

Avec $\xi = \frac{\mu}{\rho}$, où μ est le coefficient d'atténuation qui dépend du nombre de masses et donc de l'élément considéré, ρ est la masse volumique et M est la masse molaire des éléments.

Tout ces paramètres dépendent de l'angle de diffraction et par conséquent de la composition de la sous-couche considérée, toutefois, l'absorption dépend également de sa position. De plus, elle en dépend exponentiellement. Ce facteur a donc un impact important sur la structuration du pic de diffraction. Ainsi, la contribution des sous-couches sera pondérée par l'absorption des sous-couches précédentes, celles se situant à proximité du contact arrière auront une contribution moindre en comparaison avec celles situées en surface du $Cu(In,Ga)Se_2$. Typiquement, la dernière sous couche contribue à hauteur de 40% du total de l'intensité diffractée.

Enfin, $B(\theta - \theta_B(z), \delta\theta(z))$ est une fonction de distribution de l'intensité diffractée reflétant l'élargissement du pic de diffraction dû à la variation de qualité du matériau et à l'élargissement expérimental du diffractomètre. Cette distribution peut être modélisée soit par une Gaussienne, dans ce cas :

$$B_{hkl}(\theta - \theta_B(z), \delta\theta(z)) = \exp\left[-(2\sqrt{\ln 2} \frac{\theta - \theta_B(z)}{\delta\theta(z)})^2\right] \quad (3.8)$$

Soit par une Lorentzienne :

$$B_{hkl}(\theta - \theta_B(z), \delta\theta(z)) = \frac{1}{1 + 4\left(\frac{\theta - \theta_B(z)}{\delta\theta(z)}\right)^2} \quad (3.9)$$

où θ_B est l'angle de diffraction correspondant au plan (112) de la sous-couche considérée, et $\delta\theta$ est le paramètre rendant compte de l'élargissement du pic de diffraction dû à la qualité du matériau et à la précision du diffractomètre.

Les ajustements des pics expérimentaux obtenus via notre modélisation et les doubles gradients correspondants sont présentés figure 3.9.

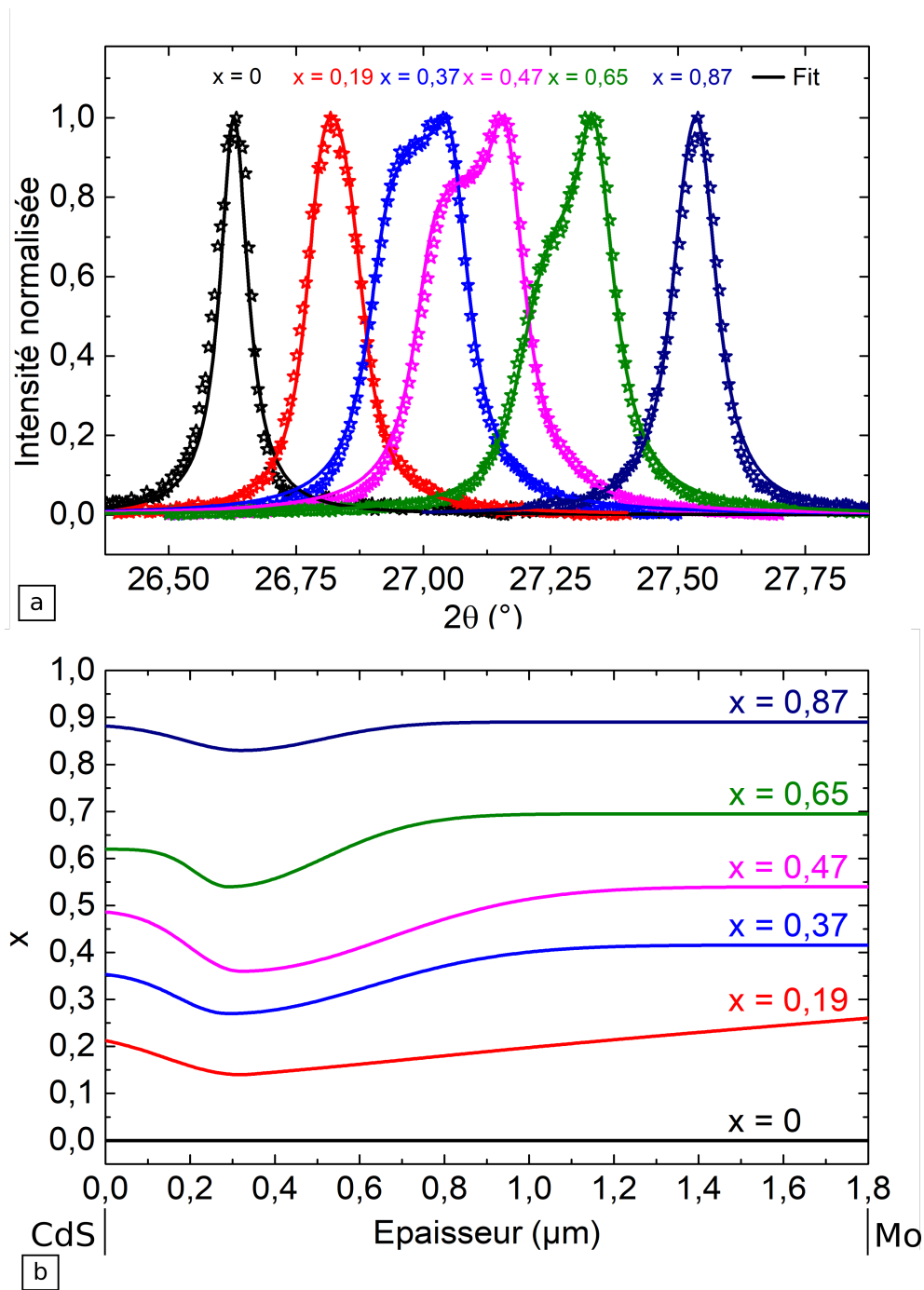


FIGURE 3.9 – Ajustements des pics de diffraction via notre modélisation et doubles gradients correspondants.

Sur la figure 3.9, nous pouvons voir que les ajustements issus du calcul de l'intensité diffractée reproduisent fidèlement les pics expérimentaux. Ces résultats sont à prendre avec précaution car comme précisé plus haut, le double gradient est dans un premier temps généré puis la compatibilité est vérifiée via le pic de diffraction expérimentalement mesuré. Néanmoins, la plupart des paramètres sont directement tirés de la mesure et des conditions de croissance. De plus Peace et al. ont montré à travers l'analyse d'une série de couches à composition variable allant de $x = 0.29$ à $x = 0.41$ par SIMS que le taux de gallium avait un impact sur le profil du double gradient d'éléments

III avec des variations similaires à celles obtenues par notre modélisation [94]. Toutefois, la gamme de composition étant relativement restreinte, l'effet n'est pas très marqué. Les compositions affichées figure 3.9 sont les compositions moyennes calculées à partir de la modélisation des doubles gradients d'éléments III.

Ces doubles gradients d'éléments III montrent que l'élargissement du pic de diffraction dépend de leurs amplitudes. La différence maximale de taux de gallium entre la composition aux interfaces et au notch est obtenue pour la composition $x = 0.47$. Par ailleurs, on constate que l'évolution de la structuration de l'intensité du pic de diffraction avec le taux de gallium est principalement causée par la diminution de l'étendue sur laquelle il y a une variation de composition. En effet, avec une teneur en gallium croissante, l'étendue sur laquelle l'interdiffusion des éléments III laisse place à un gradient diminue. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la diminution de l'étendue du double gradient ne s'accompagne pas d'une augmentation de son amplitude. L'interdiffusion des éléments dépend de leurs coefficients de diffusion qui est relatif à la matrice dans laquelle ces derniers diffusent. La diffusion des éléments dans le matériau suit une loi d'Arrhenius avec une dépendance exponentielle en température :

$$D = D_i \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.10)$$

Où D_i est le coefficient de diffusion de l'élément i dans la matrice considérée, E_a est l'énergie d'activation et T la température.

Ainsi, la température a un rôle crucial dans la diffusion des éléments au sein du matériau. Lors de notre campagne de croissance, nous avons déposé les éléments à vitesse constante et les températures des étapes 2 et 3 ont été inchangées. Seule la composition moyenne en élément III a été modifiée. De par sa structure électronique, le gallium est plus fortement lié au réseau cristallin que l'indium et par conséquent nécessite une température plus élevée pour une diffusion équivalente. A température égale, les éléments III des échantillons ayant une forte teneur en indium diffusent donc sur de plus longues distances en comparaison avec des échantillons ayant une forte teneur en gallium. Par ailleurs, avec un taux de gallium croissant, la matrice au sein de laquelle les éléments diffusent se modifie. Le paramètre de maille diminue et la qualité du matériau évolue avec notamment comme nous le verrons dans la prochaine section, une augmentation de la densité de joints de grains. Ces éléments sont défavorables à une bonne diffusion et par conséquent, pour obtenir une diffusion équivalente entre des couches contenant peu de gallium et des couches en contenant beaucoup, il est nécessaire d'élever la température de croissance.

Compte tenu de l'évolution des doubles gradients d'éléments III issue de notre modélisation, il est probable qu'une partie des bénéfices sur les caractéristiques électriques soit perdue pour les cellules à grand gap. En effet, la diminution de l'étendue et de l'amplitude du double gradient pour de fortes teneurs en gallium devrait se traduire par une diminution de l'effet de ce dernier sur le V_{OC} et le J_{SC} . Aussi, au vu de la loi de Fick, il semblerait qu'une augmentation de la température de substrat des étapes 2 et 3 conduise à une meilleure diffusion des éléments III des cellules ayant un fort taux de gallium ce qui aurait pour effet de rétablir des doubles gradients d'éléments III similaires à ceux observés sur des couches à faible taux de gallium.

3.2 Microscopie à balayage électronique

Des observations de la tranche des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ont été effectuées par microscopie électronique à balayage sous une tension d'accélération de 15kV et avec un grossissement de 12000 fois. La figure 3.10 montre les sections des cellules photovoltaïques obtenues par procédé 3-étapes.

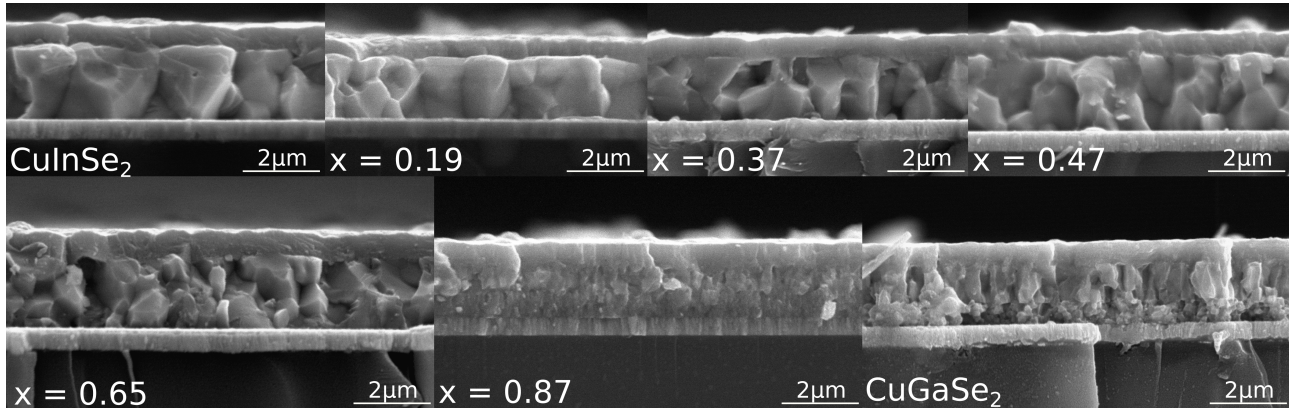


FIGURE 3.10 – Images MEB des cellules photovoltaïques obtenues par le procédé 3-étapes avec une tension d'accélération de 15kV et un grossissement de 12000 fois..

Comme le montre la figure 3.10, les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ayant une teneur en gallium inférieure à 50% présentent de larges grains de plusieurs μm d'épaisseur. Ces couches sont constituées d'un unique grain selon l'axe de croissance, correspondant à l'axe de transport des porteurs photogénérés. En revanche, la taille des grains des couches ayant une teneur en gallium supérieure à 50% diminue avec un taux de Gallium croissant. De fait, la densité de joint de grains est accrue. Pour ces couches, plusieurs grains sont présents sur l'axe de croissance et par conséquent, les joints de grains constituent un obstacle à la dynamique des porteurs photogénérés. Ces couches révèlent une inhomogénéité de la microstructure selon l'axe de croissance. En effet, le tiers situé à proximité de l'électrode de molybdène est composé de grains de tailles nettement inférieures à ceux qui composent les deux tiers restants de la couche. Ces observations laissent suggérer que le phénomène de mûrissement résultant de la présence de la phase liquide de Cu_2Se baisse en efficacité avec une teneur en gallium croissante. Cette inhomogénéité de microstructure pose la question de la pénétration de la phase liquide dans la couche et de l'efficacité de la diffusion du cuivre dans la phase d' $(\text{In}_{(1-x)},\text{Ga}_{(x)})_2\text{Se}_3$. Ainsi, il est probable qu'une augmentation de la température de croissance soit nécessaire afin de rétablir une homogénéité et d'obtenir des microstructures semblables à celles des couches ayant un faible taux de gallium.

La figure 3.11 montre l'observation des tranches des cellules obtenues par le procédé 1-étape.

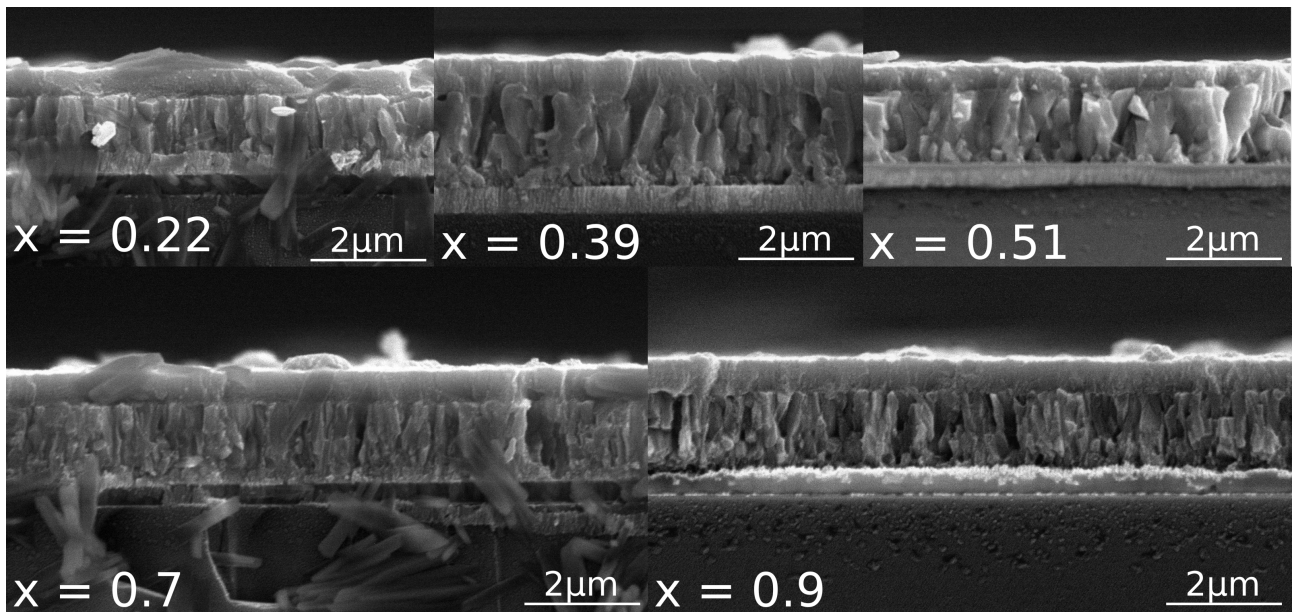


FIGURE 3.11 – Images MEB des cellules photovoltaïques obtenues par procédé 1-étape avec une tension d'accélération de 15kV et un grossissement de 12000 fois.

Contrairement aux couches obtenues par le procédé 3-étapes, celles obtenues par le procédé 1-étape présentent plusieurs grains sur l'axe de croissance quelque soit le taux de gallium. De plus, la taille des grains est nettement inférieure à ceux composant les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ présentés figure 3.10. Ces observations montrent clairement l'effet bénéfique de la phase liquide résultant de l'enrichissement en cuivre du procédé 3-étapes sur la microstructure des couches qui se traduit par un mûrissement accru des grains.

3.3 Analyse courant tension

Les analyses courant tension des cellules photovoltaïques sont effectuées dans des conditions standard. Le faisceau incident du simulateur solaire (Lot Oriel) présente un spectre correspondant à la norme AM 1.5. La puissance est calibrée avant chaque mesure à l'aide d'une photodiode de silicium afin de nous assurer que la puissance lumineuse incidente soit de $1000\text{W}/\text{m}^2$. La température de mesure de 25°C est maintenue constante à l'aide d'un élément Peltier. Un sourcemètre permet à la fois d'imposer une charge variable à la cellule afin de faire varier la tension à ses bornes tout en mesurant directement le courant qu'elle génère. Ce montage à 4 pointes permet de s'affranchir de la résistance des fils pour effectuer des mesures d'une grande précision. La surface des cellules est de 0.25cm^2 et un contact d'indium est déposé en surface. Ce dernier se réduit à un point déposé manuellement car nous ne disposons pas de la technologie (masques et évaporateur à canon d'électrons) qui permettrait de réaliser des contacts en peigne. Il est vraisemblable que les rendements ainsi mesurés soient inférieurs à ce que l'on pourrait obtenir avec une technologie de contact plus performante. La figure 3.12 montre le dispositif expérimental ainsi qu'une portion de cellule photovoltaïque sur substrat de saphir.

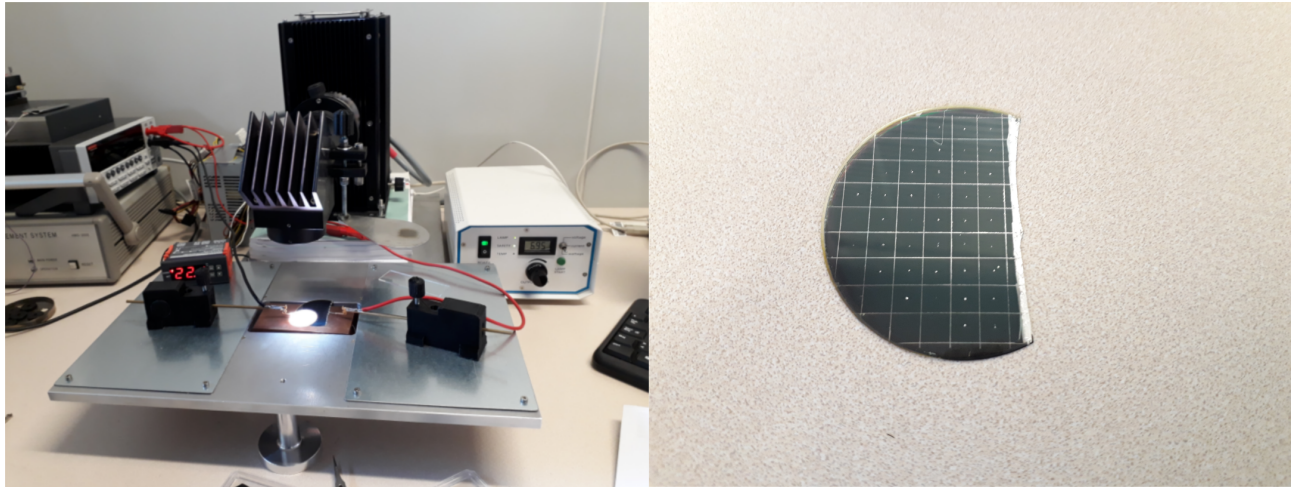


FIGURE 3.12 – Dispositif expérimental de mesure $J(V)$ et cellule photovoltaïque gravée sur une portion de substrat saphir de 2 pouces de diamètre.

3.3.1 Caractéristiques courant tension

La figure 3.13 montre les courbes $J(V)$ mesurées sur les séries obtenues par les procédés 3-étapes et 1-étape.

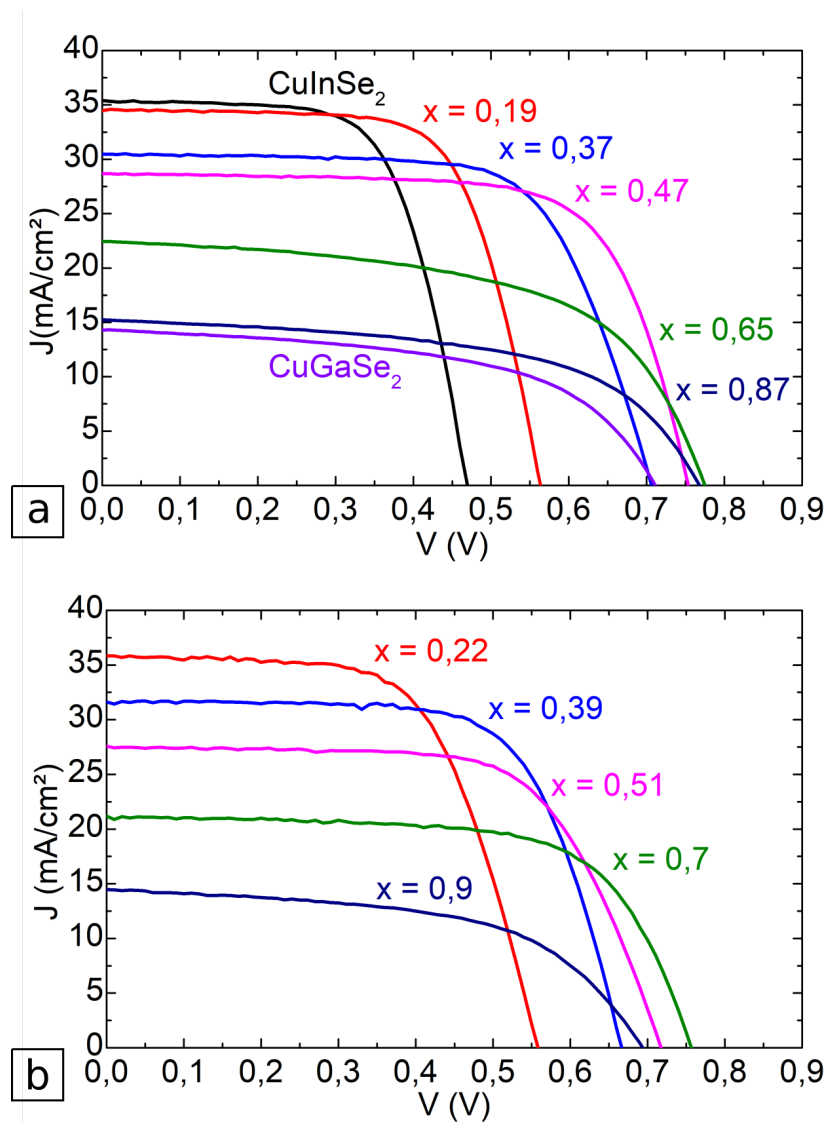


FIGURE 3.13 – Courbes $J(V)$ mesurées dans les conditions standard (AM 1.5, $T = 25^\circ\text{C}$) des cellules dont les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ont été obtenues par a) procédé 3-étapes b) procédé 1-étape.

Comme le montre la figure 3.13, les mêmes tendances d'évolution des caractéristiques électriques des cellules avec le taux de gallium sont observées indépendamment du procédé de croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Avec un taux de gallium croissant, il y a une diminution du courant de court circuit cohérente avec l'augmentation de l'énergie de gap de l'absorbeur. La tension en circuit ouvert augmente pour des compositions comprises entre $x = 0$ et $x = 0.5$. Au delà, le V_{OC} stagne autour d'une valeur moyenne de 750mV pour les couches obtenues par le procédé 3-étapes et 725 mV pour celles obtenues par le procédé 1-étape. Par ailleurs, le facteur de remplissage se dégrade

sur cette gamme de composition. Les caractéristiques $J(V)$ ont été extraites de ces mesures et sont présentées figure 3.14.

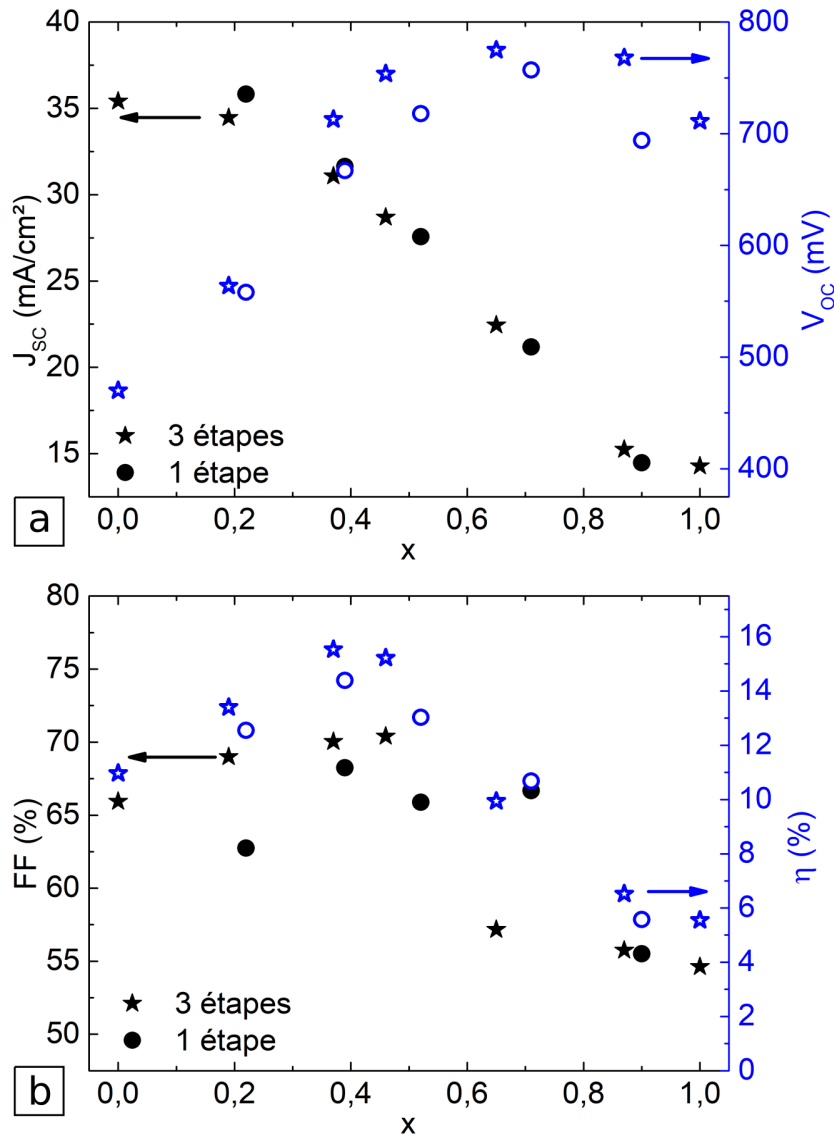


FIGURE 3.14 – Caractéristiques $J(V)$ des cellules photovoltaïques obtenues par les procédés 3-étapes (étoiles) et 1-étape (cercles) a) densités de courant de court circuit et tensions en circuit ouvert b) facteurs de remplissage et rendements. Les symboles noir pleins se rapportent à l'axe de gauche et les symboles bleus ouverts se rapportent à l'axe de droite.

Comme le montre la figure 3.14, il n'y a pas de différences significatives du courant de court circuit entre les deux procédés. En revanche, la tension en circuit ouvert, le facteur de remplissage et donc les rendements des cellules obtenues par le procédé 3-étapes sont supérieurs. Cela peut s'expliquer par une meilleure qualité des matériaux liée à la recristallisation et par l'effet du double gradient d'éléments III. En effet, les couches obtenues par le procédé 3-étapes comportent une densité de joints de grains plus faible que celles obtenues par le procédé 1-étape comme l'ont montré les figures 3.10 et 3.11. Cette observation est corroborée par la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction présentée figure 3.6 où l'on constate que les pics de diffraction des couches

obtenues par le procédé 3-étapes ayant un faible gradient ($x = 0.87$) ou pas de gradient ($x = 0$) possèdent une largeur à mi-hauteur inférieure aux pics de diffraction des rayons X mesurés sur les couches issues du procédé 1-étape, signifiant une taille de cristallite supérieure. Les joints de grains rompent la périodicité du cristal et peuvent agir comme centres de recombinaison. Par ailleurs, la densité de défauts est également plus faible à composition égale pour les couches obtenues par le procédé 3-étapes en comparaison avec celles obtenues par le procédé 1-étape [52]. Enfin, le double gradient d'éléments III ayant pour effet d'ajouter un quasi-champ électrique augmente ainsi le libre parcours moyen des porteurs. De plus, le maintien des porteurs photogénérés à distance de l'hétérojonction limite les recombinaisons de surface en condition de V_{OC} . Ces trois facteurs concourent à l'amélioration de la tension en circuit ouvert ainsi que du facteur de remplissage et donc in fine des rendements des cellules dont les couches de Cu(In,Ga)Se_2 ont été obtenues par le procédé 3-étapes.

La tendance de l'évolution des caractéristiques $J(V)$ avec le taux de gallium est la même pour les deux procédés. L'augmentation du taux de gallium se traduit par une diminution du courant de court circuit sur toute la gamme de composition. Le V_{OC} augmente proportionnellement à l'énergie de gap des absorbeurs de $x = 0$ à $x = 0.5$. Au-delà de cette composition ce dernier stagne, augmentant l'écart entre le V_{OC} expérimental et le V_{OC} maximal théorique. Par ailleurs, le facteur de remplissage se dégrade pour les cellules à forte teneur en gallium. Plusieurs raisons expliquent cette tendance. Tout d'abord, il y a l'évolution de la microstructure des couches. La figure 3.10 montre clairement une diminution de la taille des grains avec un taux de gallium croissant. Bien que l'évolution de la taille des grains soit un peu plus difficile à discerner pour les couches obtenues par le procédé 1-étape présentées figure 3.11, l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction montre cette même tendance. Une étude de la microstructure des couches de Cu(In,Ga)Se_2 en fonction du taux de gallium par EBSD (Electron BackScatter Diffraction) sur des coupes de tranche polies montre que la taille des grains admet un optimum pour la composition $x = 0.23$ [1]. Les auteurs mettent en corrélation l'évolution de la taille des grains avec la distortion tétraédrique. En effet, pour $x = 0.25$, la distortion tétraédrique est nulle ce qui impliquerait une diminution des contraintes internes lors de la croissance et aurait pour effet un mûrissement des grains plus prononcé. Toutefois, d'autres facteurs tels que la quantité de Sodium [105], le flux de Sélénium [65] et la température du substrat [145] peuvent également impacter le mûrissement des grains. Par ailleurs, il y a l'évolution de la densité de défauts. Les études de ces densités par spectroscopie d'admittance [52, 102] mettent en évidence une concentration minimale de défauts pour $x = 0.35$. Ainsi, la probabilité de recombinaison SRH est minimale pour cette composition et augmente dès lors que l'on s'écarte de celle-ci. Ceci impacte négativement les caractéristiques électriques car l'augmentation de la densité de défaut aboutit à des pertes de V_{OC} dues aux porteurs consommés par les recombinaisons, ces défauts faisant chuter le libre parcours moyen des porteurs au sein de la couche. Il en résulte une diminution du facteur de remplissage causée par une collection qui dépend de la tension appliquée [123]. Une autre raison évoquée dans la littérature est la perte de l'inversion de type p vers n à l'interface $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ observée sur les cellules à faible taux de gallium. En effet, l'augmentation du taux de gallium au sein des couches de Cu(In,Ga)Se_2 se traduit par une élévation de l'énergie de gap quasi exclusivement causée par une élévation du minimum de la bande de conduction. La raison étant que l'énergie du maximum de la bande de valence serait attribuée à l'interaction des orbitales Cu-d et Se-p comme nous l'avons présenté dans l'introduction [135]. Par ailleurs, les analyses UPS de la surface du Cu(In,Ga)Se_2 pour des compositions allant de $x = 0$ à $x = 1$ ont montré que le niveau de Fermi était constant quelque soit le taux de gallium, ce dernier étant situé à 0.85 eV de la bande de valence [60]. Par conséquent, l'augmentation du taux de gallium conduit à l'augmentation de la différence d'énergie entre le minimum de la bande

de conduction et le niveau de Fermi à l'hétérojonction. Les recombinaisons d'interface résultent de la rencontre de deux porteurs de types opposés sur un niveau d'énergie intragap généré par un défaut d'interface. Ces porteurs peuvent provenir du semi-conducteur de type n ou de type p. Ainsi, à l'hétérojonction, les recombinaisons les plus probables sont causées par la rencontre d'un électron en provenance du côté n avec un trou en provenance du côté p. Une inversion de type à l'interface a donc pour effet de limiter la densité de trous du semi-conducteur de type p et par conséquent de limiter les recombinaisons d'interface. De fait, une augmentation du taux de gallium se traduit par une sensibilité accrue des recombinaisons d'interface vis-à-vis de la qualité de l'hétérojonction. Enfin, pour les couches obtenues par procédé 3-étapes, il y a la diminution de l'étendue et de l'amplitude du double gradient d'éléments III comme les analyses du pic (112) par diffraction des rayons X et la modélisation du double gradient d'éléments III l'ont montrés. L'effet du quasi-champ électrique est donc moins important et ne s'étend pas sur une épaisseur couvrant l'intégralité de la zone quasi-neutre, ce qui se traduit par une augmentation des recombinaisons à l'intérieur de celle-ci et à l'interface Mo/Cu(In,Ga)Se₂. Le libre parcours moyen des porteurs et donc la fonction de collection sont par conséquent négativement impactés faisant chuter le facteur de remplissage. De plus, la moindre amplitude du double gradient diminue l'efficacité du maintien des porteurs à distance de l'hétérojonction, augmentant la probabilité de recombinaisons d'interface à l'hétérojonction et donc impacte également la tension en circuit ouvert.

La figure 3.15 montre l'écart entre la tension en circuit ouvert des cellules et la tension en circuit ouvert maximale théorique.

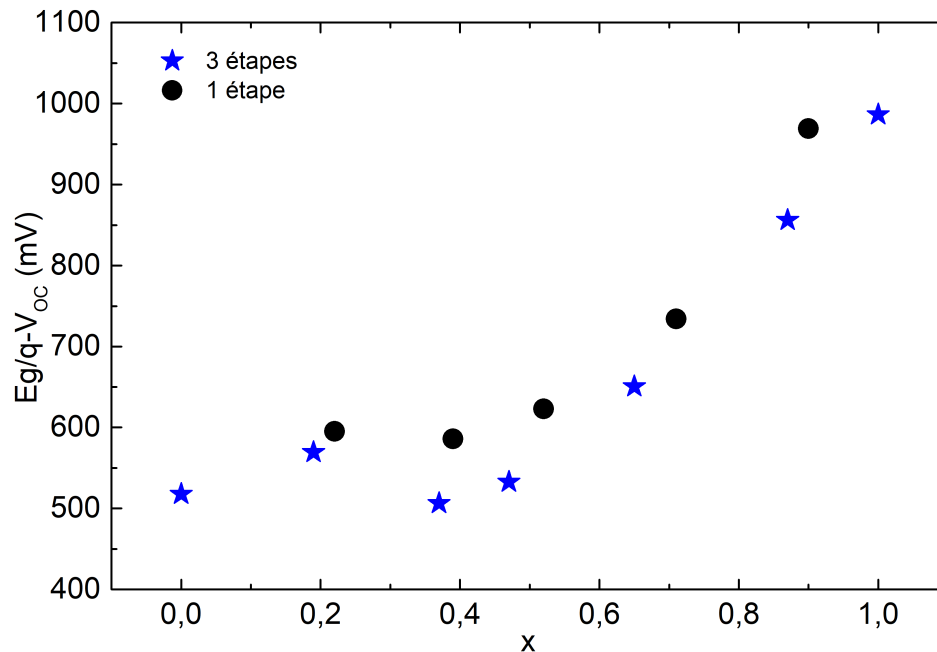


FIGURE 3.15 – Indicateur des pertes de tension en circuit ouvert vis-à-vis de la tension en circuit ouvert maximale théorique.

Une fois de plus, la figure 3.15 montre que les pertes de V_{OC} entre les valeurs mesurées et les valeurs maximales théoriques sont moins importantes pour les couches obtenues par le procédé 3-étapes que pour celles obtenues par le procédé 1-étape pour les raisons évoquées plus haut. L'écart minimum est obtenu pour des cellules ayant une composition comprise entre $x = 0.35$ et

$x = 0.5$. Cette évolution montre qu'il existe une importante marge de progression d'amélioration des caractéristiques électriques pour les couches à forte teneur en gallium.

3.3.2 Extraction des caractéristiques de diode

Les caractéristiques de diode de la série de cellules, dont la croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été effectuée par le procédé 3-étapes, ont été extraites. Ces dernières sont issues d'un modèle de diode mono-jonction décrivant le fonctionnement des cellules solaires présenté section 1.2.2.2. La figure 3.16 rassemble ces caractéristiques.

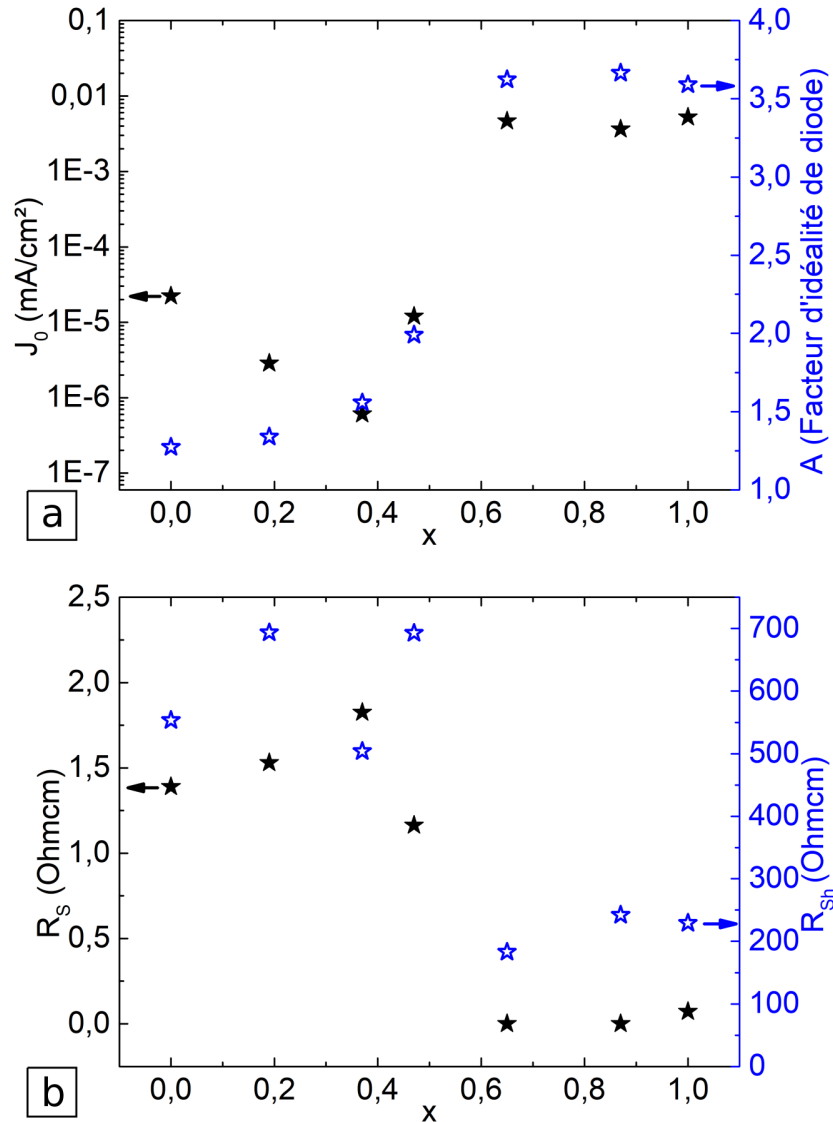


FIGURE 3.16 – Caractéristiques de diode des cellules photovoltaïques dont la croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été effectuée par le procédé 3-étapes.

Comme le montre la figure 3.16, le courant inverse de saturation diminue de $x = 0$ à $x = 0.37$ puis augmente fortement pour stagner à une valeur élevée, proche de 0.01 mA/cm². Cette observation est cohérente avec la stagnation de la tension en circuit ouvert et la dégradation du facteur de

remplissage des cellules à fort taux de gallium. En effet, pour les raisons évoquées plus haut, la probabilité de recombinaison des porteurs photogénérés est plus élevée pour ces cellules. Il en résulte une consommation de porteurs accrue et par conséquent une augmentation du courant inverse de saturation dans les mêmes proportions. Le facteur d'idéalité de diode augmente de $x = 0$ à $x = 0.65$ puis stagne au delà de cette composition. Il reste inférieur ou égal à 2, qui est la limite théorique pouvant être atteinte pour des compositions $x \leq 0.47$. Au delà de cette composition, le facteur d'idéalité plafonne à une valeur proche de 3.75, supérieure à la limite théorique ce qui signifie que la jonction est de mauvaise qualité et que le modèle utilisé n'est plus adapté pour décrire les courbes $J(V)$ de telles cellules. En effet, compte tenu de la microstructure des couches de composition $x > 0.5$, présentant plusieurs grains sur l'axe de transport des porteurs photogénérés, il est possible qu'un modèle à plusieurs jonctions soit plus pertinent pour décrire le comportement des courbes $J(V)$ de ces cellules. L'augmentation du facteur d'idéalité est significatif d'une augmentation de la proportion des recombinaisons SRH au sein des cellules [115]. En effet, pour ce modèle, une valeur proche de 1 signifie que le mécanisme de recombinaison limitant les performances des cellules est de type radiatif alors qu'une valeur proche de 2 signifie que les performances des cellules sont principalement limitées par des recombinaisons de type SRH dont une partie non négligeable se produit dans la ZCE et aux interfaces [29].

3.4 Efficacité quantique externe

L'efficacité quantique externe (EQE) est la mesure du nombre de porteurs photogénérés et collectés rapportée au nombre de photons incidents atteignant la cellule. Nous avons effectué ces mesures en court circuit, longueur d'onde par longueur d'onde. Un faisceau polychromatique est décomposé par un monochromateur. Son spectre s'étend de l'UV au proche infrarouge, allant de 3500 Å à 13000 Å. Le faisceau passe à travers des filtres qui permettent d'éliminer les harmoniques (multiples des longueurs d'onde) atteignant la cellule puis par une lentille convergente qui focalise le rayonnement en un seul point. Avant chaque mesure, le courant photogénéré par le faisceau incident est mesuré par deux photodiodes, l'une de silicium pour la partie UV/visible, l'autre d'InGaAs pour la partie infrarouge. Cette mesure permet ensuite de normaliser la mesure de courant photogénéré par les cellules photovoltaïques et ainsi, d'obtenir l'EQE. La figure 3.17, montre un spectre EQE d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec la description des phénomènes physiques résultant de l'interaction du rayonnement incident avec cette dernière.

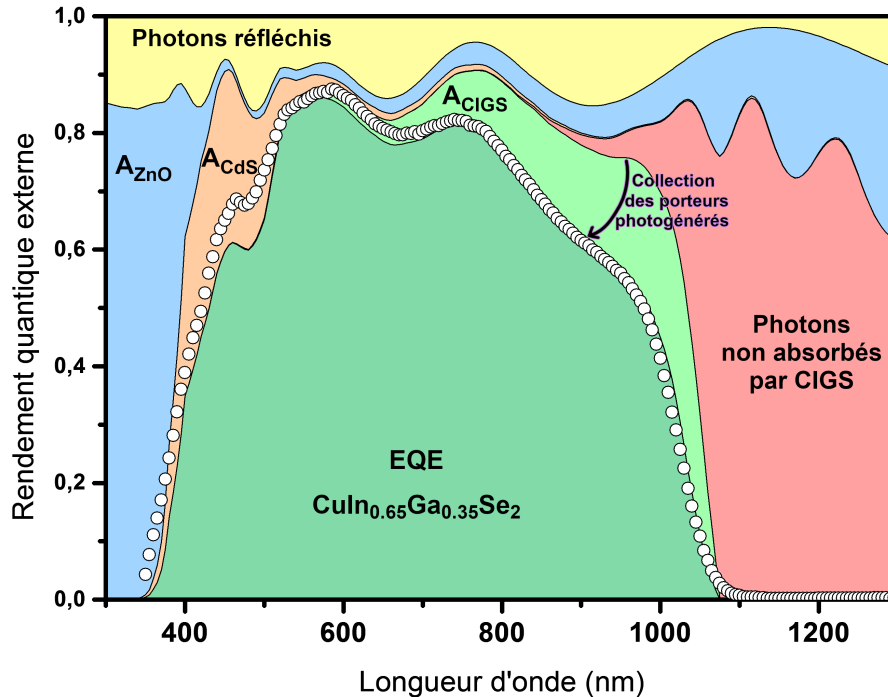


FIGURE 3.17 – Spectre d'efficacité quantique externe (EQE) d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ avec la description des phénomènes résultants de l'interaction entre le rayonnement incident et la cellule photovoltaïque. A_i représente l'absorption des photons par la couche i .

L'analyse des spectres EQE est riche en informations. Tout d'abord, le spectre brut permet l'obtention d'informations qualitatives sur la localisation des recombinaisons prenant place dans la couche de l'absorbeur. En effet, la profondeur de pénétration des photons incidents dépend de leurs énergies. Cette dépendance se retrouve dans le coefficient d'absorption. Ainsi, les photons de haute énergie, appartenant au proche UV et au visible sont absorbés en surface et dans la ZCE tandis que les photons infrarouges sont absorbés en profondeur, dans la zone quasi-neutre comme le montre la modélisation effectuée par Hara et al. [54] dont la figure 3.19a est issue.

Ensuite, l'EQE permet l'extraction de l'énergie de gap des cellules photovoltaïques. Bien que cette détermination soit plus rigoureuse à partir d'une mesure de transmission de la couche de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$, l'opacité du molybdène rend cette mesure impossible. Il serait possible de mesurer le coefficient d'absorption par transmission soit en délaminant la couche de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ soit en effectuant la croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ directement sur verre. Cependant, la délaminage des couches est difficile à mettre en oeuvre et est une méthode destructive rendant impossible toutes analyses futures et la croissance directe sur verre peut modifier considérablement les propriétés du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ compte tenu de la couche inférieure sur laquelle celui-ci croît. En effet, Shafarmann et al. notent qu'une croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ effectuée directement sur verre modifie considérablement l'orientation préférentielle des cristallites en favorisant le plan de croissance (112) parallèle au substrat [123]. Dans ce cas, il n'y a plus de contrôle de la diffusion du sodium vers le $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ via la porosité du molybdène et par conséquent, il est probable que cet effet soit lié à l'augmentation de la quantité de sodium introduite dans la couche de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. Cette modification d'orientation préférentielle est démonstrative d'un changement dans le mécanisme de croissance pouvant impacter les propriétés des couches de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. Plusieurs méthodes ont

été proposées dans la littérature pour déduire l'énergie de gap à partir des mesures EQE [18]. Notre choix s'est porté sur une méthode prenant en compte l'absorption des photons d'énergie légèrement inférieure à l'énergie de gap de l'absorbeur [59]. En effet, les défauts structuraux, les impuretés et les fluctuations locales de composition conduisent à des queues de densité d'état qui pénètrent dans la bande d'énergie interdite. Ainsi, à proximité du gap, une partie des photons d'énergie inférieure à l'énergie de gap participe à la conversion énergétique. Le coefficient d'absorption dans cette zone prend une forme exponentielle :

$$\alpha(E) \propto \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right) \quad (3.11)$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_g est l'énergie de gap de l'absorbeur et E_u est l'énergie d'Urbach qui rend compte des queues de densité d'état. En dessus du gap et en considérant que le matériau absorbe l'intégralité du rayonnement incident et que la longueur de diffusion des porteurs soit suffisante pour que ceux-ci soient collectés, le coefficient d'absorption proche du gap est alors directement proportionnel à l'EQE. Pour un semi-conducteur à gap direct, le coefficient d'absorption pour une énergie proche de l'énergie de gap est proportionnel à la racine carré de la différence d'énergie entre l'énergie des photons incidents et l'énergie de gap :

$$\alpha(E) \propto \sqrt{h\nu - E_g} \quad (3.12)$$

Lorsque l'énergie des photons excède l'énergie de gap, l'EQE sature très rapidement. Selon cette méthode, l'énergie de gap de l'absorbeur se situe à l'intersection de l'extrapolation de l'exponentielle décrivant l'absorption des photons d'énergies légèrement inférieures à l'énergie de gap et de la saturation. La figure 3.18 montre comment l'énergie de gap est extraite à l'aide de ces considérations à partir de l'EQE tracé en échelle semi-logarithmique en fonction de l'énergie des photons incidents.

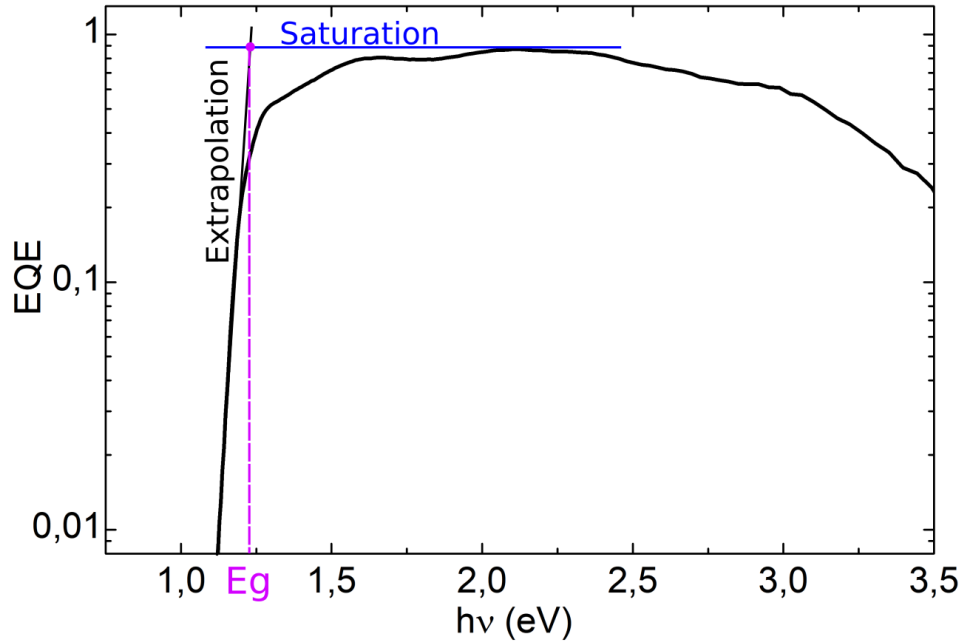


FIGURE 3.18 – Méthode d'extraction de l'énergie de gap de l'absorbeur à partir du spectre EQE tracé en échelle semi-logarithmique selon la méthode de Helmer et al. [59].

Enfin, l'EQE donne une précieuse information sur la qualité cristalline du matériau. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie dédiée à la diffraction des rayons X, il est très difficile si ce n'est impossible d'obtenir des informations sur la qualité cristalline sur des couches polycristallines via cette technique de caractérisation. Toutefois, il est possible d'obtenir ces informations à partir des queues de densité d'état présentées plus haut [128]. Plus l'écart à l'idéalité présenté par le matériau est important et plus les queues de densité d'état aussi appelées queues d'Urbach (du nom du physicien les ayant mis en avant pour la première fois) le seront également [136]. Ainsi, la détermination de l'énergie d'Urbach nous renseigne sur la qualité cristalline du matériau. Plus l'énergie d'Urbach est élevée plus le matériau présente des défauts structuraux ou des impuretés. Nous avons suivi la méthode de Troviano et al. afin de déterminer cette énergie [134]. Cette méthode permet d'extraire l'énergie d'Urbach de l'EQE tout en s'affranchissant de l'effet du double gradient d'éléments III. La figure 3.19b montre une représentation schématique des structures de bande comprenant les queues de densité d'état.

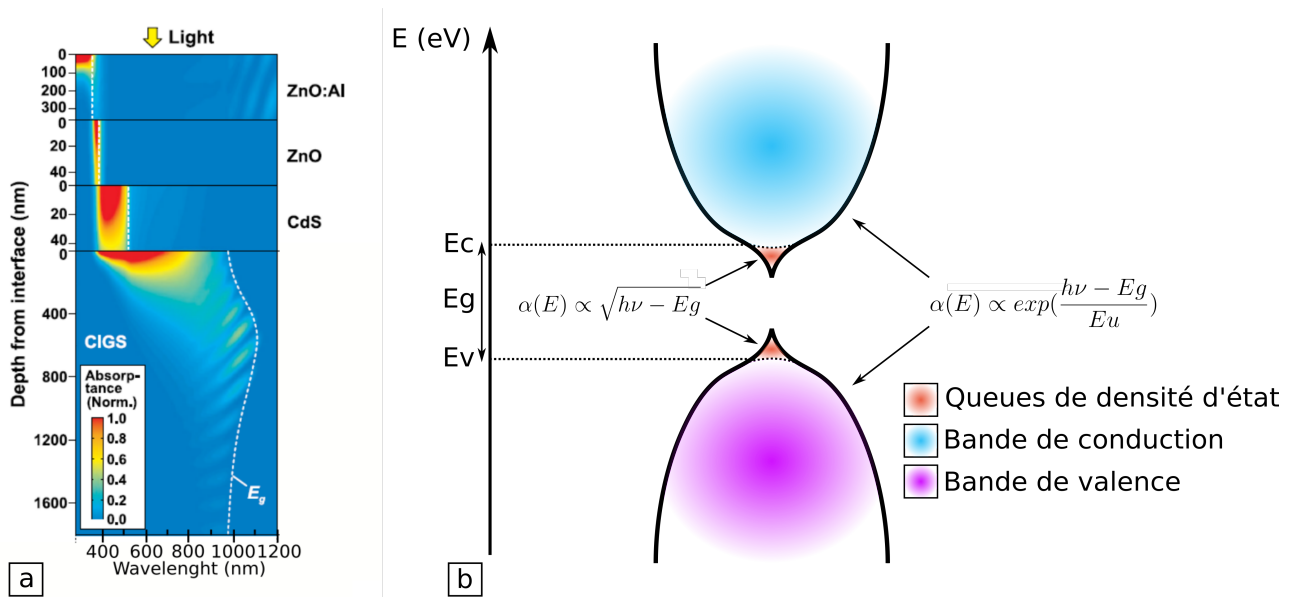


FIGURE 3.19 – a) Modélisation de l'absorption par les différentes couches constitutives d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ des photons en fonction de la longueur d'onde (figure issue de [54]) b) Représentation schématique des structures de bandes comprenant les queues de densité d'état.

3.4.1 Spectres d'efficacité quantique externe.

La figure 3.20 montre les spectres d'EQE mesurés sur les séries obtenues par procédés 3-étapes et 1-étape.

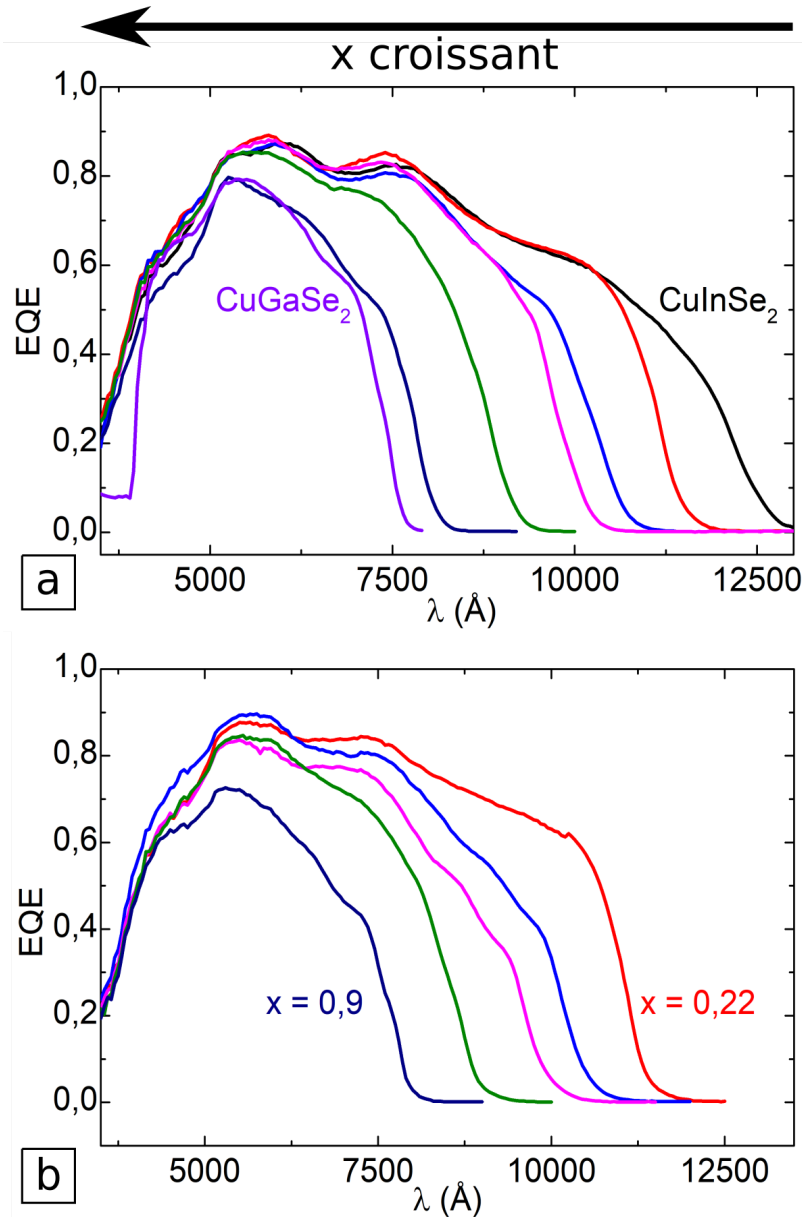


FIGURE 3.20 – Spectres EQE des cellules photovoltaïques dont les couches d'absorbteur ont été obtenues par a) procédé 3-étapes b) procédé 1-étape.

Les spectres présentés figure 3.20 montrent un décalage de la longueur d'onde à partir de laquelle il y a conversion des photons incidents avec un taux de gallium croissant résultant de l'augmentation de l'énergie de gap de l'absorbteur. Des oscillations d'interférences sont observables pour les longueurs d'ondes où la conversion est maximale. Le maximum d'efficacité quantique externe est de 90% pour les couches de composition $x < 0,5$ et décroît au-delà de cette composition. Les 10% manquants sont dus aux photons réfléchis par la surface, ceux absorbés par les couches supérieures et aux recombinaisons radiatives. Cette diminution du maximum d'EQE pour les couches

de composition $x > 0.5$ signifie que la densité de centres de recombinaison est telle qu'une partie non négligeable des porteurs photogénérés dans la ZCE se recombinent dans cette dernière et/ou à l'hétérojonction. Ces spectres montrent également une diminution de l'EQE pour les photons infrarouges indépendamment de la composition. Toutefois, cette diminution gagne en importance avec un taux de gallium croissant. Comme expliqué plus haut, ces photons sont absorbés en profondeur dans la couche et l'extraction des porteurs qu'ils génèrent n'est donc pas assistée par le champ électrique généré par la jonction p-n. De plus, la largeur de ZCE et la longueur de diffusion des porteurs diminuent avec un taux de Gallium croissant [96]. Par conséquent, la fonction de collection des porteurs est impactée négativement ce qui résulte en une collection incomplète des porteurs photogénérés par les photons de basse énergie. Afin d'obtenir un indicateur de l'évolution des recombinaisons prenant place dans la ZCE et à l'interface de l'hétérojonction en fonction du taux de gallium, les EQE maximum pour chaque composition est rapporté à l'EQE maximal de l'échantillon ayant la meilleure conversion de la série. Cet indicateur est présenté figure 3.21.

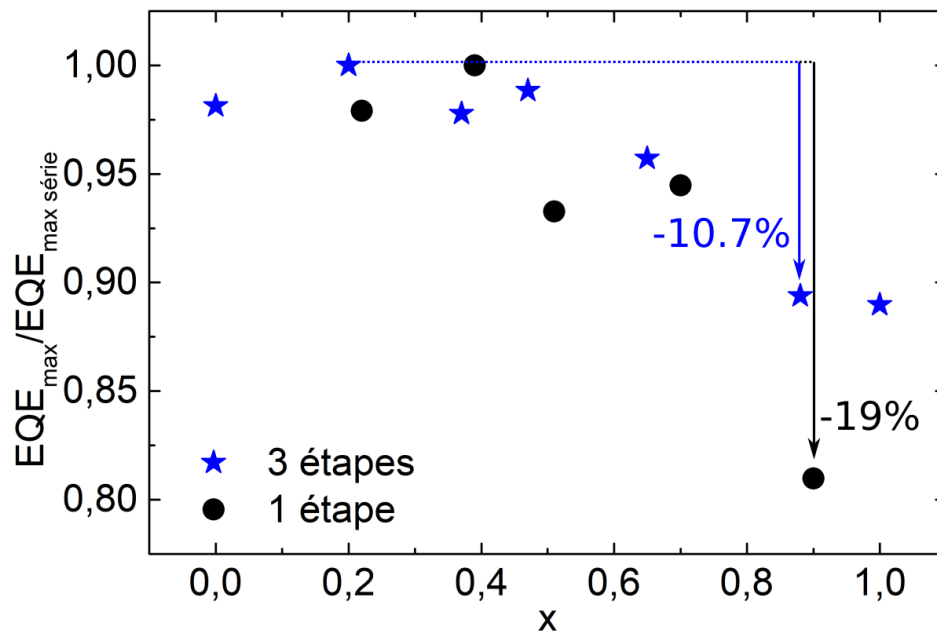


FIGURE 3.21 – Pertes d'efficacité quantique externe. Le maximum d'EQE de chaque échantillon est normalisé par l'échantillon ayant l'EQE maximal de la série. Pour la série 3-étapes, le maximum d'EQE est atteint pour $x = 0.19$ avec un EQE de 0.89 et pour la série 1-étape l'EQE maximal est atteint pour $x = 0.39$ avec un EQE de 0.9.

Comme le montre la figure 3.21, le maximum d'EQE chute significativement pour des compositions $x > 0.5$. En effet, à partir de cette composition, nous pouvons constater une diminution quasi linéaire de la baisse d'efficacité de la collection des porteurs. Cette dernière atteint près de -10,7% pour les couches obtenues par le procédé 3-étapes et pour des compositions de $x \geq 0.87$ et -19% pour la couche de composition $x = 0.9$ obtenue par le procédé 1-étape. Une fois de plus, la chute d'EQE pour les cellules à fortes teneurs en Gallium est moins importante pour les cellules issues du procédé 3-étapes que celles issues du procédé 1-étape ce qui pourrait s'expliquer par une meilleure qualité du matériau et l'effet du double gradient d'éléments III, même si pour ces compositions, ces avantages sont moins prononcés.

L'énergie de gap des absorbeurs est présentée figure 3.22.

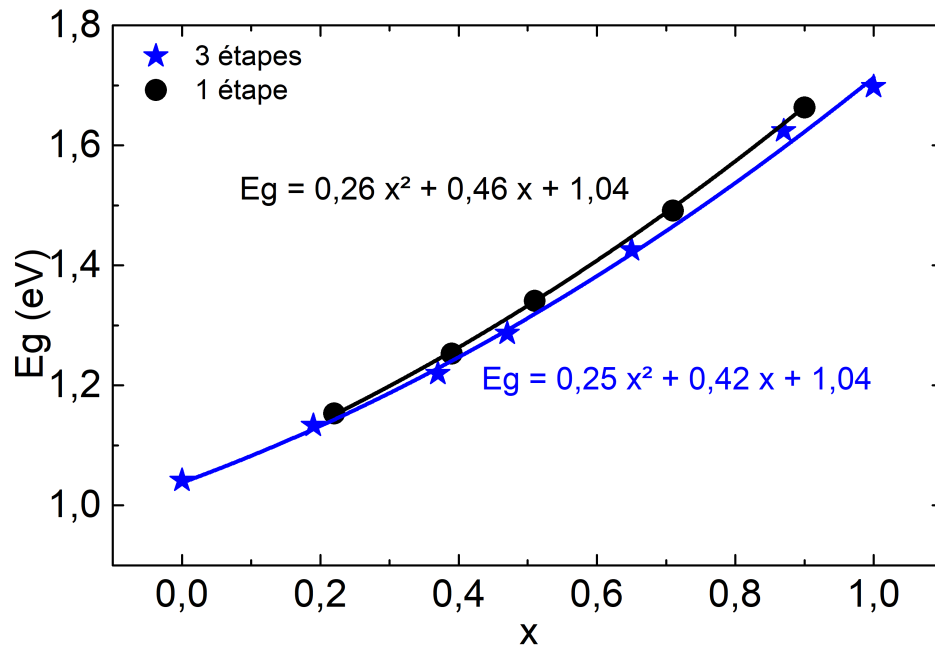


FIGURE 3.22 – Énergie de gap du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en fonction du taux de Gallium.

Nous pouvons voir à partir de la figure 3.22, que les énergies de gap et les coefficients des relations reliant l'énergie de gap à la composition sont très proches pour les séries issues des deux procédés, signifiant que les deux séries ont un taux de cuivre similaire. En effet, dans l'étude de l'effet du taux de cuivre sur les paramètres de maille et l'énergie de gap initiée par Albin et al. [3], deux séries d'échantillons, l'une quasi-stoechiométrique en cuivre, l'autre pauvre en cuivre (%Cu = 19% atomique) sont comparées. La détermination des coefficients reliant l'énergie de gap à la composition montre que la série pauvre en cuivre possède un bowing beaucoup plus faible que celle quasi-stoechiométrique en cuivre. Par ailleurs, la valeur de nos coefficients sont très proche de la valeur des coefficients déterminés pour la série quasi stoechiométrique en cuivre issue de cette étude. Cette constatation nous conforte sur la composition en cuivre de nos cellules, notamment pour la série obtenue par le procédé 1-étape.

L'énergie d'Urbach a été extraite des spectres et est présentée figure 3.23.

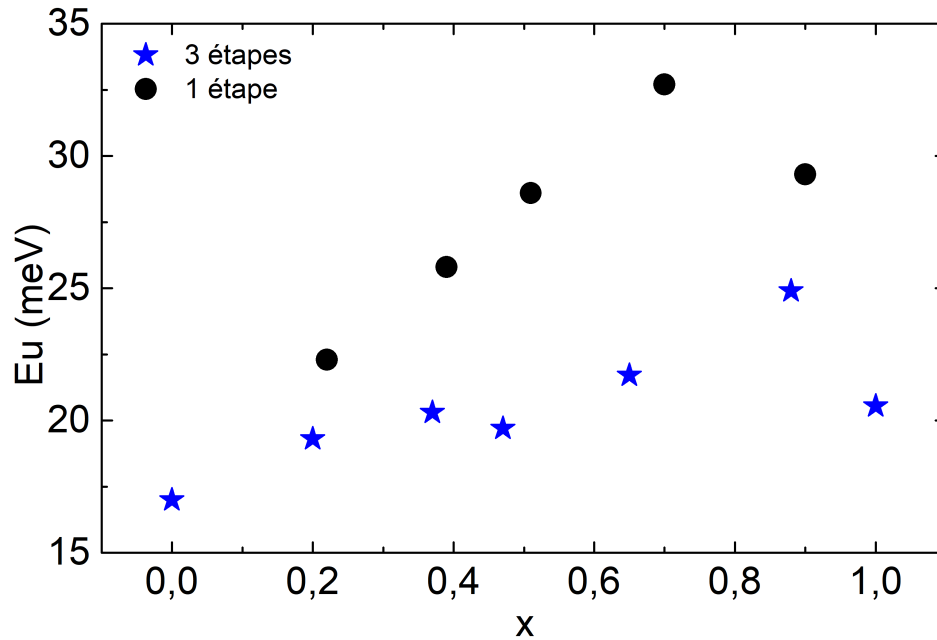


FIGURE 3.23 – Énergie d’Urbach des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ extraite à partir des spectres EQE des séries obtenues par les procédés 3-étapes et 1-étape.

La figure 3.23 montre que les énergies d’Urbach de la série obtenue par procédé 3-étapes sont inférieures à celles de la série obtenue par procédé 1-étape. Cette observation est cohérente avec les analyses effectuées par les autres techniques de caractérisation. Une fois de plus, cet écart s’explique par la qualité supérieure des matériaux issus du procédé 3-étapes due à la recristallisation. La tendance de l’évolution de l’énergie d’Urbach avec le taux de gallium est claire et est la même indépendamment du procédé utilisé pour la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Avec un taux de gallium croissant, l’énergie d’Urbach augmente. Une fois de plus cette observation est cohérente avec les observations issues des autres techniques de caractérisation et les constatations faites sur l’évolution des propriétés des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec le taux de gallium. Ainsi, l’augmentation du taux de gallium conduit à une baisse de la qualité du matériau augmentant les queues de densité d’état et donc in fine l’énergie d’Urbach.

3.5 Photoluminescence.

L'analyse par photoluminescence (PL) consiste à générer une excitation lumineuse de l'échantillon à l'aide d'un laser émettant des photons d'énergie supérieure à l'énergie de gap du matériau et à analyser les photons émis par ce dernier lors de la désexcitation des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur parfait ne comportant ni défauts ni impuretés, les transitions lors de l'excitation correspondent aux passages des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction avec formation d'un exciton libre. Lors de leur désexcitation, l'énergie des photons émis correspond donc à l'énergie de gap du semi-conducteur moins l'énergie de l'exciton libre. Dans le cas d'un semi-conducteur réel, comprenant défauts et impuretés, les excitons peuvent se lier. L'énergie de liaison des excitons, qui dépend du semi-conducteur considéré et qui augmente avec une énergie de gap croissante, est de l'ordre de 60 à 80 meV pour des semi-conducteurs dont l'énergie de gap est du même ordre de grandeur que celle du Cu(In,Ga)Se_2 . Ces deux phénomènes sont des phénomènes de bords de bande car l'énergie mise en jeu est proche de celle du gap. Avec une densité de défauts croissante, des pics de PL correspondants aux transitions des niveaux donneurs vers la bande de valence ou de la bande de conduction vers des niveaux accepteurs sont observées. Ces énergies sont plus faibles que celles des excitons liés. Par conséquent, le pic de PL correspondant se situe à une énergie plus éloignée de l'énergie de gap. Enfin, lorsque le matériau comporte une grande densité de défauts avec notamment des défauts profonds, des transitions donneurs-accepteurs se manifestent. L'énergie de transition étant encore plus faible, l'écart entre l'énergie de gap et le pic de PL est encore plus important. Par ailleurs, ces pics sont en général très larges. Ainsi, la position et la largeur à mi-hauteur des pics de photoluminescence renseignent sur le type de transitions électroniques opérant dans le matériau. Compte tenu de la qualité cristalline modérée des échantillons polycristallins, la structure fine des transitions optique est perdue, les transitions proches étant élargies et fusionnant en un seul pic plus large. La présence d'un gradient contribue à un élargissement. En théorie, les porteurs thermalisent vers la zone où l'énergie de gap est la plus basse, le notch, toutefois, la présence de nombreux défauts induit des recombinaisons avant que les porteurs ne puissent migrer vers la zone de gap minimale. Dans le cadre de cette thèse, la mesure de photoluminescence a été effectuée sur les échantillons obtenus par le procédé 3-étapes, à une température de 10K avec un laser d'une puissance de $10\text{mW}/\text{mm}^2$ émettant des photons de longueur d'onde de 650 nm. Les spectres obtenus sont présentés figure 3.24.

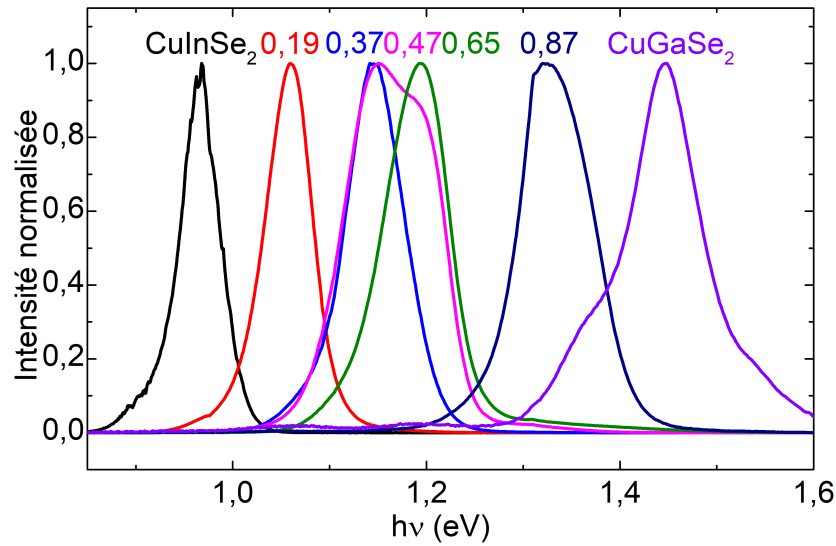


FIGURE 3.24 – Spectres de photoluminescence de la série d'échantillons obtenus par procédé 3-étape ($T = 10\text{K}$, $P = 10\text{ mW/mm}^2$).

Bien qu'il soit difficile d'interpréter les pics de PL présentés figure 3.24 pour les raisons évoquées plus haut, les pics correspondants aux échantillons $x \leq 0,37$ semblent n'avoir qu'une composante alors que les pics des échantillons de compositions supérieures semblent être composés d'une multitude de pics. Compte tenu de la qualité cristalline des échantillons et des fluctuations de composition occasionnées par le double gradient d'éléments III, ces pics n'ont pas été déconvolués et sont traités comme un seul pic. L'analyse de la tendance de l'évolution des pics avec le taux de gallium est donc qualitative et a pour objectif de mettre en évidence des changements induits par ce dernier.

La figure 3.25 montre la position des pics de photoluminescence relative à l'énergie de gap des absorbeurs en fonction du taux de gallium.

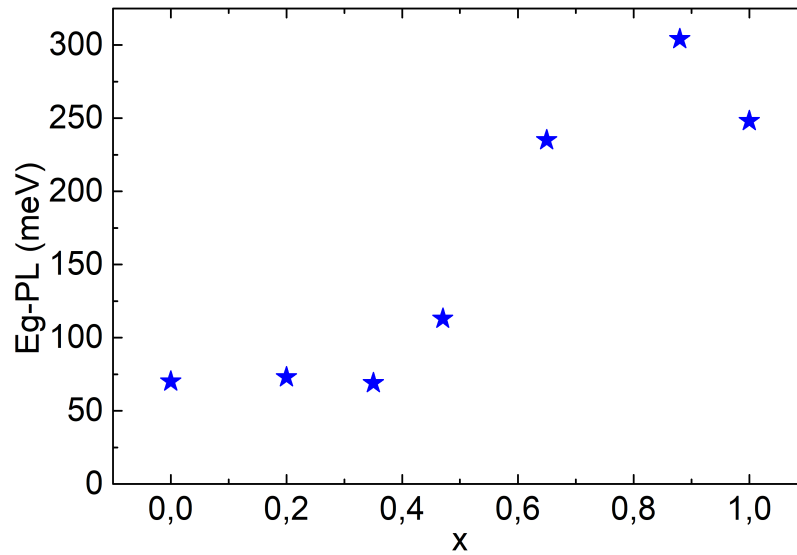


FIGURE 3.25 – Position des pics de photoluminescence relative à l'énergie de gap de l'absorbeur.

Comme le montre la figure 3.25, la différence entre l'énergie de gap et la position du pic de PL est constante ($E_g - PL \sim 75$ meV) pour $x < 0.47$. Pour ces échantillons, l'énergie mesurée correspondrait aux excitons liés et aucun niveau profond n'est observé. Pour les cellules de composition $x \geq 0.47$, il y a une augmentation de cette différence d'énergie. En effet, le pic correspondant à $x = 0.47$ semble être causé par des excitons liés et éventuellement des transitions donneurs vers la bande de valence ou des transitions de la bande de conduction vers des niveaux accepteurs. Enfin, pour les compositions $x > 0.47$, la différence d'énergie semble correspondre à des niveaux profonds occasionnés par des défauts structuraux ou des impuretés. Cette figure montre donc une dégradation des propriétés optiques pour des compositions $x > 0.37$.

La figure 3.26 montre la largeur à mi-hauteur des pics de photoluminescence en fonction du taux de gallium.

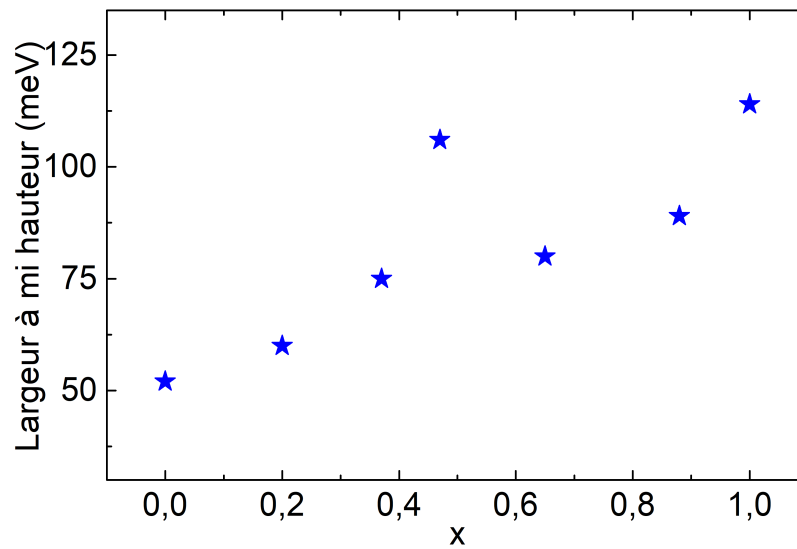


FIGURE 3.26 – Largeurs à mi-hauteur des pics de photoluminescence en fonction du taux de gallium.

La largeur à mi-hauteur des pics de photoluminescence présentée figure 3.26 augmente avec un taux de gallium croissant ce qui signifie que le nombre de transitions électroniques issues de différents phénomènes augmente. Ce phénomène est probablement lié à une plus grande diversité et une plus grande densité de défauts au sein des couches d'absorbeur.

3.6 Conclusion

Le but de ces deux campagnes de croissance a été d'étudier l'évolution des propriétés des couches de Cu(In,Ga)Se_2 avec le taux de gallium afin d'analyser les causes de la dégradation des performances des cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 à grand gap. Une série d'analyse structurale et opto-électronique a été menée à travers différentes techniques de caractérisation (DRX, MEB, I(V), EQE et PL). Comme pour les autres groupes de recherche [38, 57, 67, 70, 77, 83, 101, 120, 123], l'optimum de rendement est obtenu pour des couches de composition $x \sim 0.35$. L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X nous a montré deux tendances claires avec l'augmentation du taux de gallium. D'une part la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction augmente ce qui signifie que la taille des domaines cristallins diminue. D'autre part, la modélisation du pic de diffraction (112) nous a montré que l'étendue du double gradient et son amplitude diminue. Cette tendance est démonstrative d'une évolution de l'interdiffusion des éléments III au sein des couche de Cu(In,Ga)Se_2 . Ce phénomène peut être expliqué par deux raisons. D'une part, l'élément majoritaire, le plus susceptible de modifier la composition globale par sa redistribution passe progressivement de l'indium (le plus mobile) au gallium (le moins mobile). D'autre part, l'augmentation du taux de gallium a pour effet de diminuer le paramètre de maille et d'augmenter les forces de liaison entre les atomes avec lesquels il est lié. Par conséquent, l'énergie nécessaire à la diffusion des éléments devrait également augmenter. L'évolution des doubles gradients d'éléments III présentée figure 3.9 montre que la diffusion de ces éléments est moins efficace car ceux-ci diffusent sur de plus courtes distances. Ainsi, l'effet bénéfique du double gradient d'éléments III sur les caractéristiques opto-électroniques induit par la variation d'énergie de gap à travers l'épaisseur de la couche est partiellement perdu pour les couches à fort taux de gallium ($x \geq 0.65$).

Les images MEB de la tranche des échantillons présentées figure 3.10 et 3.11 ont montré l'effet bénéfique du mûrissement des grains, exacerbé par la phase liquide de $\text{Cu}_{(2-y)}\text{Se}$. Les couches de Cu(In,Ga)Se_2 de composition $x < 0.5$ présentent des grains de plusieurs μm d'épaisseur et surtout un unique grain sur l'axe de croissance correspondant à l'axe de transport des porteurs photogénérés. Au-delà de cette composition, la taille des grains diminue avec un taux de gallium croissant. Il est intéressant de noter l'apparition d'une inhomogénéité de microstructure pour les cellules à fort taux de gallium. En effet, le tiers de la couche situé en contact avec le molybdène est constitué de grains de tailles nettement inférieures à ceux des deux tiers restants. Bien que de nombreux paramètres puissent être impliqués dans cette particularité, c'est à partir de cette composition que l'étendue du double gradient chute de manière significative. Se pourrait-il que la diffusion du cuivre soit impactée par le taux de gallium et qu'il en résulte un gradient de mûrissement à travers l'épaisseur? Ainsi, la densité de joints de grains augmente avec le taux de gallium, ces derniers rompant la périodicité du cristal et faisant de fait obstacle à l'extraction des porteurs photogénérés.

La chute des rendements des cellules à forte teneur en gallium est principalement causée par une stagnation du V_{OC} et une chute du FF comme l'ont montré les analyses J(V). Ainsi, l'écart entre le V_{OC} mesuré et le V_{OC} maximal théorique est minimum pour des compositions comprises entre $x = 0.35$ et $x = 0.5$. L'extraction des caractéristiques de diode a montré que le courant inverse de saturation admet également un minimum pour $x = 0.35$ et augmente de plusieurs ordres de grandeur pour les cellules riches en gallium signifiant une importante augmentation des recombinaisons. Cette tendance se vérifie sur les spectres EQE où l'on constate que l'augmentation du taux de gallium se traduit par une baisse de l'efficacité de collection des porteurs. Cette baisse, qui pour les cellules à faible taux de gallium s'observe principalement sur les porteurs photogénérés par les photons appartenants au proche IR, se généralise à l'UV/Visible pour les cellules à forte

teneur en gallium ce qui est démonstratif d'une augmentation significative de la densité de centres de recombinaison. Cette observation est corroborée par l'évolution de l'énergie d'Urbach où cette dernière croît avec le taux de gallium sur toute la gamme de composition. Enfin, on observe un red shift des pics de PL relatif à l'énergie de gap des matériaux ainsi qu'une augmentation de leur largeur à mi-hauteur. La figure 3.27 montre l'évolution des caractéristiques électriques des cellules en prenant pour référence les caractéristiques calculées par Shockley-Queisser [125].

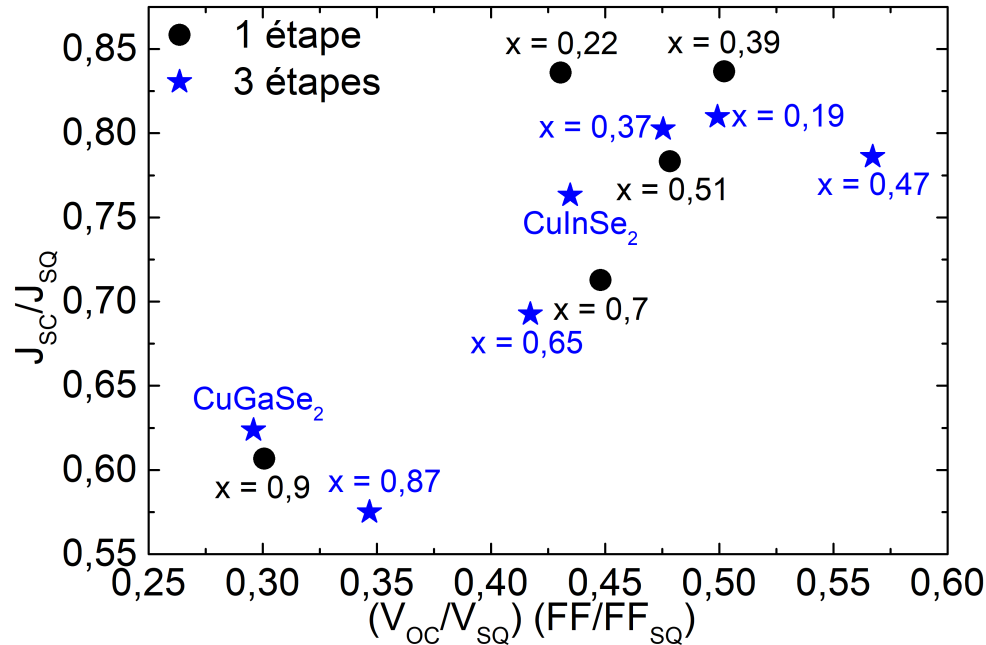


FIGURE 3.27 – Indicateur des performances des cellules photovoltaïques dont le $Cu(In,Ga)Se_2$ a été obtenu par les procédés 3-étapes et 1-étape. Les produits $V_{oc} \times FF$ ainsi que les J_{sc} des cellules sont comparés aux produits $V_{oc} \times FF$ ainsi qu'aux J_{sc} issus du calcul de la limite de rendement de Shockley-Queisser [125].

Ces résultats montrent clairement une dégradation progressive du matériau pour des couches de composition $x \geq 0,35$. Pour ces deux campagnes de croissance, la température de substrat est restée inchangée. Du point de vue structural, l'évolution de la taille des grains et des domaines cristallins semble signifier que cette température est adaptée pour des compositions $x \leq 0,4$. Il est un peu plus difficile de conclure en ce sens pour l'évolution du double gradient d'éléments III comme nous l'avons vu. Pour les cellules ayant une forte teneur en gallium, il semblerait qu'une élévation de la température soit nécessaire en vue d'obtenir des couches présentant une microstructure semblable à celles observées sur les couches ayant un faible taux de gallium. En effet, plusieurs études de l'effet de la température du substrat sur les propriétés des couches de $Cu(In,Ga)Se_2$ montrent que la température de croissance a un impact crucial sur la microstructure des couches [122, 145]. Dans l'étude initiée par Zhang et al. [145], une campagne de croissance à température de substrat variable pour une composition de $x = 0,3$ a été effectuée avec le procédé 3-étapes. Les images MEB de la tranche des échantillons issues de la publication sont présentées figure 3.28. On constate l'effet de la température sur la microstructure du matériau. En effet, pour des basses températures ($T = 350^\circ C$) la microstructure de la couche de $Cu(In,Ga)Se_2$ est semblable à celle des couches ayant un fort taux de gallium obtenues pour des températures de croissance usuelles ($T = 550^\circ C$).

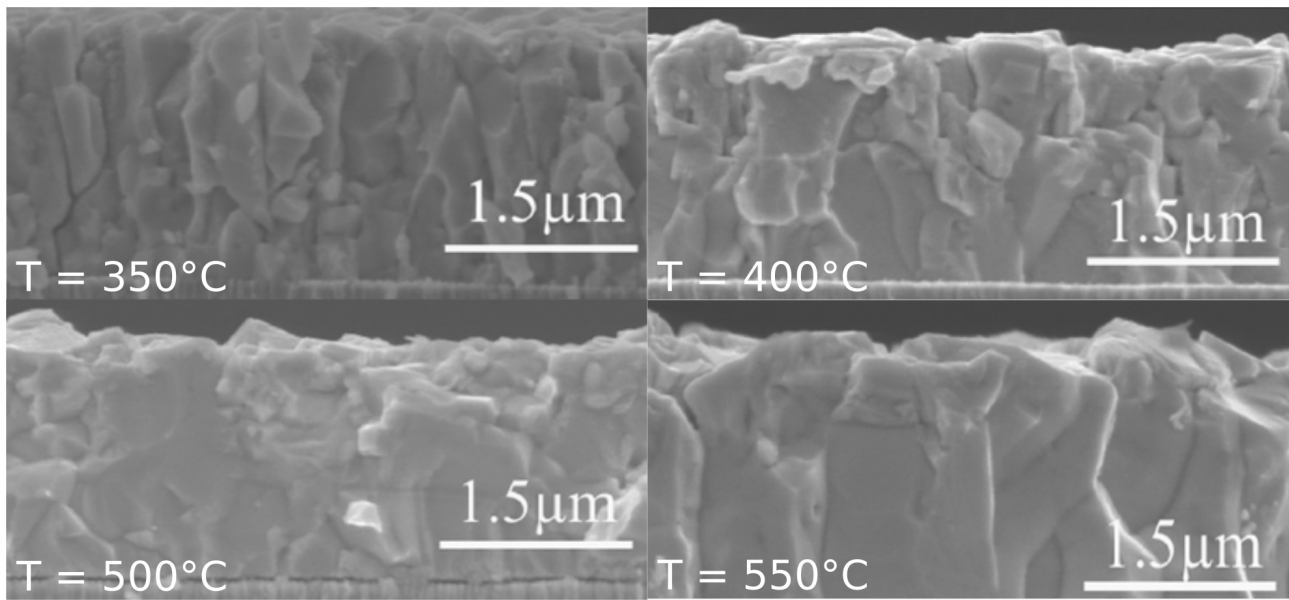


FIGURE 3.28 – Effet de la température du substrat sur la microstructure des couches de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. Images MEB de la tranche des échantillons issues de la publication [145].

Par ailleurs, cette étude montre également l'amélioration des caractéristiques électriques avec l'augmentation de la température du substrat. Le rendement est amélioré principalement grâce à l'augmentation du V_{OC} et du FF. Bien que l'augmentation du V_{OC} puisse en partie être expliquée par l'augmentation du dopage impliquée par une meilleure diffusion du sodium à travers la couche avec l'élévation de la température, l'amélioration des propriétés du matériau telle que la microstructure y contribue également.

Aussi, dans l'étude de croissance à hautes températures sur des couches à taux de gallium variables menée par Contreras et al. [27] sur un substrat de verre élaboré de manière à ce que la température de transition vitreuse soit plus élevée, des croissances de couches de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ sont effectuées à une température de 650°C . Le rendement des cellules à grand gap est nettement amélioré en comparaison des résultats des cellules de compositions similaires dont les couches de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ sont obtenues à une température de croissance classique $T \sim 550^\circ\text{C}$. Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'élévation de la température n'impacte pas les rendements des cellules à faible taux de gallium qui restent à peu près égaux à ceux obtenus à des températures de croissance classiques. Ceci montre que l'élévation de la température de croissance est inutile pour les échantillons à faible taux de gallium.

L'augmentation du rendement des cellules obtenues à 650°C est principalement causée par une augmentation du V_{OC} et du FF. Dans cette étude, l'élévation du V_{OC} n'est pas causée par une augmentation du dopage résiduel qui est similaire aux cellules dont la température de croissance est de 550°C comme le montre les analyses $C(V)$ mais par la diminution des recombinaisons prenant place dans la cellule. En effet, le courant inverse de saturation de ces cellules est inférieur de plus d'un ordre de grandeur en comparaison avec des cellules obtenues à une température standard. De plus les spectres EQE issus de cette étude montrent clairement une amélioration de la collection des porteurs photogénérés sur toute la gamme de longueur d'onde bien qu'une légère dégradation pour les photons les moins énergétiques s'observe sur les échantillons de compositions $x \geq 0.8$ et sur toute la gamme d'énergie pour le CuGaSe_2 .

La figure 3.29 montre l'évolution des rendements liée à la température de croissance ainsi que

les spectres EQE issus de la publication [27].

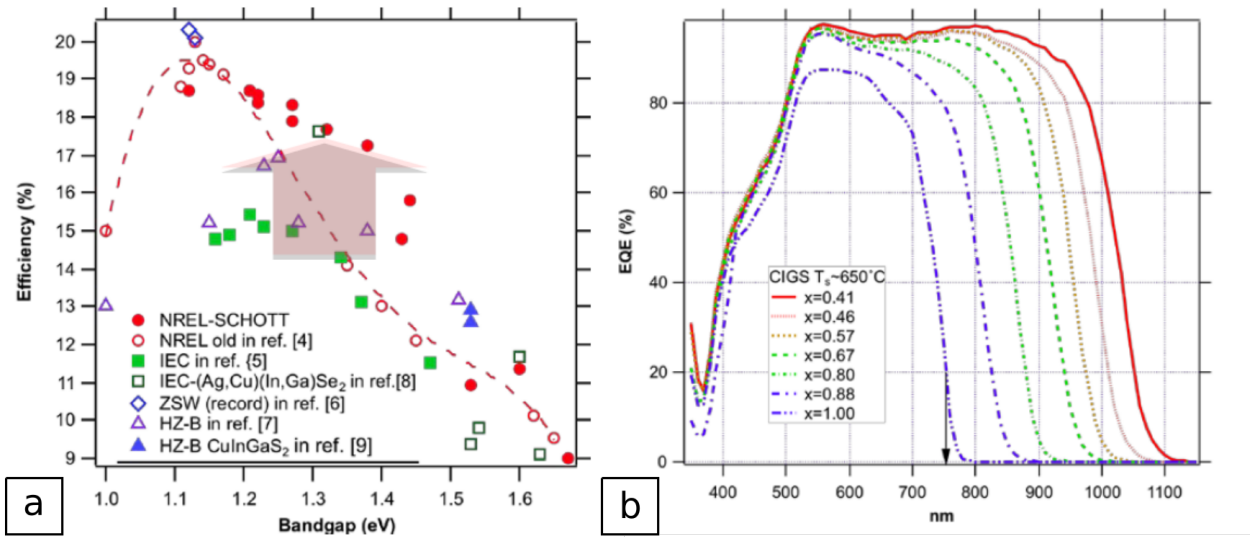


FIGURE 3.29 – a) Évolution des rendements due à l'élévation de la température de croissance à 650°C b) spectres EQE issus de [27].

Ces résultats démontrent une amélioration de la qualité du matériau avec l'élévation de la température de croissance des cellules à grand gap. Ainsi, en vue d'améliorer la qualité des couches de Cu(In,Ga)Se₂ à grand gap, nous avons procédé à des séries de croissance à hautes températures qui seront présentées dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Croissance de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à haute température

Ce chapitre est dédié à la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à hautes températures. La mise au point des conditions de croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à haute température revêt deux aspects. D'une part, il est nécessaire de trouver un substrat de substitution adapté, d'optimiser les paramètres liés au procédé et de trouver la température de croissance optimale pour la composition d'intérêt ($x = 0.7$). D'autre part, la présence d'alcalins est un pré-requis pour des cellules photovoltaïques de hautes performances. Par conséquent, s'ils ne sont pas dans le substrat, des alcalins devront être incorporés à partir d'un précurseur. Le type de précurseur utilisé, la quantité incorporée et la méthode d'incorporation doivent être définis afin de bénéficier de leurs avantages sans que l'incorporation ne cause des effets délétères et n'affecte les bénéfices apportés par l'élévation de la température de croissance.

4.1 Campagne de croissance à hautes températures sur substrat de saphir

Les substrats de SLG sont utilisés pour deux raisons. D'une part, ils contiennent des alcalins bénéfiques pour les propriétés électriques. Ces alcalins diffusent vers la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ lors de sa croissance. D'autre part, le coefficient de dilatation thermique du SLG est très proche de celui du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ce qui permet de limiter les problèmes d'adhésion et de contraintes internes générées lors des cycles de température imposés par le procédé. Néanmoins, l'utilisation de ce substrat limite la température de croissance à cause de sa température de transition vitreuse, $T \sim 600^\circ\text{C}$, au-delà de laquelle il perd sa tenue mécanique. Par conséquent, afin d'envisager la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à des températures supérieures, il est nécessaire de trouver un substrat de substitution.

4.1.1 Substrat de substitution

Parmi les substrats candidats pour les cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, on distingue deux types : les substrats flexibles et les substrats rigides. Les substrats flexibles les plus couramment étudiés sont les feuillets métalliques à base d'aciers inoxydables ou de titane et les polymères tels que le Polyimide (PI). Ces types de substrats limitent la température de croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pour des raisons qui leurs sont propres. En effet, les feuillets métalliques contiennent

des impuretés telles que le Fer et le Manganèse qui ont un effet néfaste sur les propriétés électriques des cellules [143, 56]. La diffusion de ces impuretés dépend exponentiellement de la température du substrat et par conséquent, une élévation de température se traduit par une augmentation de leurs concentrations dans les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dégradant ainsi les performances des cellules. Une alternative afin d’empêcher la diffusion de ces impuretés consiste à déposer une couche barrière entre le substrat et la couche de molybdène [143, 56]. Toutefois, le dépôt d’une barrière de diffusion rajoute une couche au dispositif et donc une étape de croissance supplémentaire. Par ailleurs, la stabilité thermique du PI ne permet pas d’élever la température au delà de 450°C . Bien que des efforts soient entrepris en vue d’améliorer la résistance thermique de ces substrats [80], les températures usuelles de croissance demeurent plus basses que celles utilisées sur verre silico-sodocalcique. Les substrats flexibles ne sont donc pas adaptés pour la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à haute température.

Divers substrats rigides tels que le verre de borosilicate, le silicium et le saphir ont été étudiés [58, 81, 130]. Une importante conclusion tirée de ces études est que le coefficient de dilatation thermique du substrat est un paramètre critique vis-à-vis de la microstructure des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et donc des performances des cellules. La microstructure des couches dont la croissance est effectuée sur des substrats possédant un coefficient de dilatation thermique inférieur au $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ révèle des microfissures et des porosités intergranulaires. Ces défauts structuraux occasionnent une baisse d’efficacité de collection des porteurs [81]. En effet, d’après ces résultats, il semble que le refroidissement des couches constitutives de la cellule photovoltaïque lors du procédé de croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ soit critique pour sa microstructure. Ainsi, lorsque les substrats possèdent un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, des contraintes de traction sont exercées et peuvent générer des microfissures ou des vides locaux. A contrario, des contraintes de compression favorisent un matériau massif exempt de ce type de défaut. Le tableau 4.1 rassemble les propriétés thermomécaniques des différents substrats rigides.

Substrat	Composition	T_{fus} ($^\circ\text{C}$)	α (K^{-1})	σ_{th} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
SLG	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$	600 ($T_{transition}$)	9	1
boro-silicate	$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	1500	3.3	1.2
silicium	Si	1414	2.6	148
saphir	Al_2O_3	2072	8	10.9

TABLE 4.1 – Propriétés thermomécaniques des substrats rigides candidats pour la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à haute température. T_{fus} est la température de fusion, α est le coefficient de dilatation thermique et σ_{th} est la conductivité thermique des substrats.

Basé sur ces considérations, notre choix de substrat s’est porté sur le saphir (monocristal de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) ainsi que sur le silicium monocristallin.

La croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sur substrats de saphir et de silicium a été effectuée avec le procédé 3-étapes dans les conditions décrites dans le chapitre 2 excepté la rampe de température qui a été élevée à $24^\circ\text{C}/\text{min}$. Nous avons pour objectif d’effectuer la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à haute température. Or, la montée en température de l’étape 1 ($T = 400^\circ\text{C}$) aux étapes 2 et 3 ($T > 540^\circ\text{C}$) se produit lors du début de l’étape 2. Avec une différence de température de 140°C , le substrat peut se stabiliser en température avant que la transition, résultant de l’atteinte de la stoechiométrie en cuivre, ne se produise. La durée entre le début de l’étape 2 et la transition est approximativement de 25 minutes. Pour des différences de température supérieures à 140°C et avec une rampe de température de $12^\circ\text{C}/\text{min}$, il est possible que la transition soit atteinte

avant que le substrat ne se soit stabilisé en température. Dans ce cas, nous ne repérerions pas la transition et par conséquent, il serait impossible de savoir quand la stoechiométrie en Cuivre est atteinte. C'est pourquoi la rampe de température a été élevée à $24^\circ\text{C}/\text{min}$. Dans un premier temps, nous avons testé les substrats pour des couches de composition optimale ($x = 0.35$) et pour des températures standard, 400°C pour l'étape 1 et 540°C pour les étapes 2 et 3. La figure 4.1 montre les caractéristiques $J(V)$ des cellules obtenues ainsi que celle obtenue sur SLG prise pour référence.

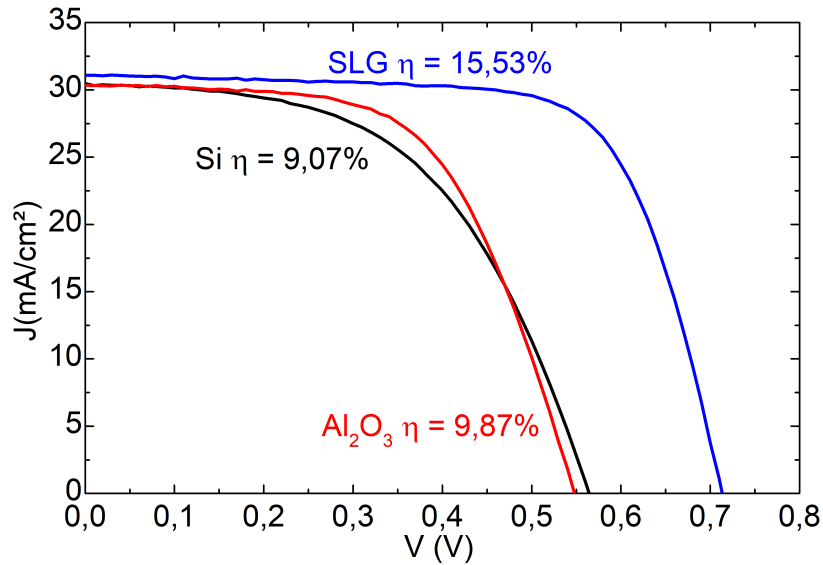


FIGURE 4.1 – Courbes $J(V)$ des cellules photovoltaïques dont la croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été effectuée avec le procédé 3 étapes ($x = 0.35$ $T = 540^\circ\text{C}$) sur substrat de silicium, de saphir et de SLG.

D'après la figure 4.1, nous pouvons voir que l'effet de l'absence de sodium sur les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dont la croissance a été effectuée sur substrats de saphir et de silicium est important. Les couches ne contenant pas de sodium présentent un déficit de V_{OC} de près de 150mV . De plus, le facteur de remplissage est également sévèrement impacté avec une baisse de 11% pour le saphir et de 17% pour le silicium. En revanche, il n'y a pas beaucoup de pertes de J_{SC} . Le tableau 4.2 rassemble les caractéristiques $J(V)$ des cellules présentées figure 4.1.

Substrat	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
SLG	31.08	713	70	15.53
Si	30.47	564	53	9.07
Al_2O_3	30.35	548	59	9.87

TABLE 4.2 – Caractéristiques $J(V)$ des cellules dont la croissance a été effectuée sur substrat de silicium, de saphir et de SLG.

Notre objectif étant d'améliorer les cellules photovoltaïques à grand gap, nous avons testé les substrats pour la composition visée ($x = 0.7$) dans les mêmes conditions de croissance. Pour cette composition, la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dont la croissance a été effectuée sur substrat de silicium a délaminiée. Nous avons testé différents flux de sélénium, ce dernier pouvant impacter la

microstructure des couches [53, 64, 71, 91], néanmoins toutes les croissances se sont soldées par une délamination des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Les délaminations observées lors de l'utilisation de substrats de silicium pourraient provenir des contraintes de traction engendrées par la différence de coefficients de dilatation entre les deux couches ou par sa conductivité thermique supérieure de 2 ordres de grandeur en comparaison à celle du SLG. La figure 4.2 montre les photographies d'une cellule photovoltaïque dont la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été effectuée sur substrat de saphir ainsi que la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ délaminée sur substrat de silicium et la figure 4.3 montre les courbes $J(V)$ de la cellule sur substrat de saphir et sur SLG prise pour référence.

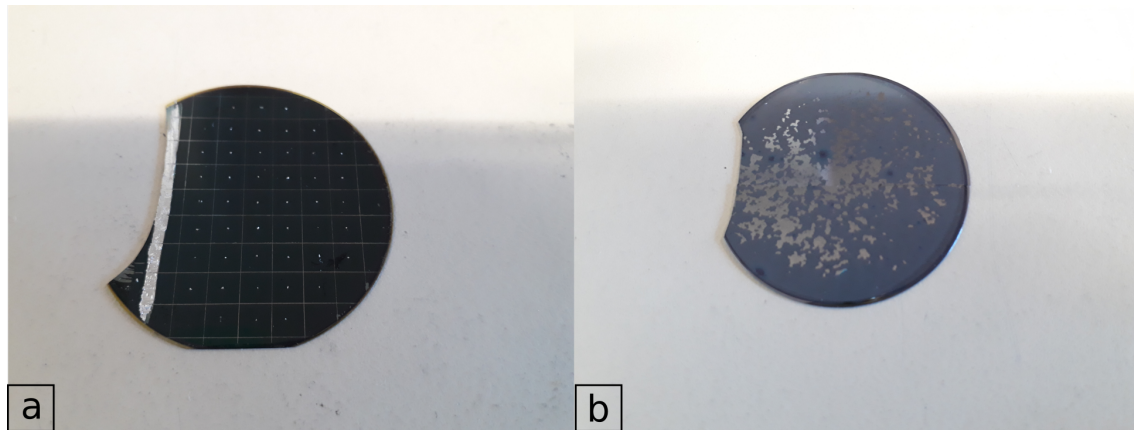


FIGURE 4.2 – Photographies a) cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($x = 0.65$) sur substrat de saphir b) couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($x = 0.65$) sur substrat de silicium. Pour cette composition, toutes les croissances sur substrat de silicium se sont soldées par des délaminations des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

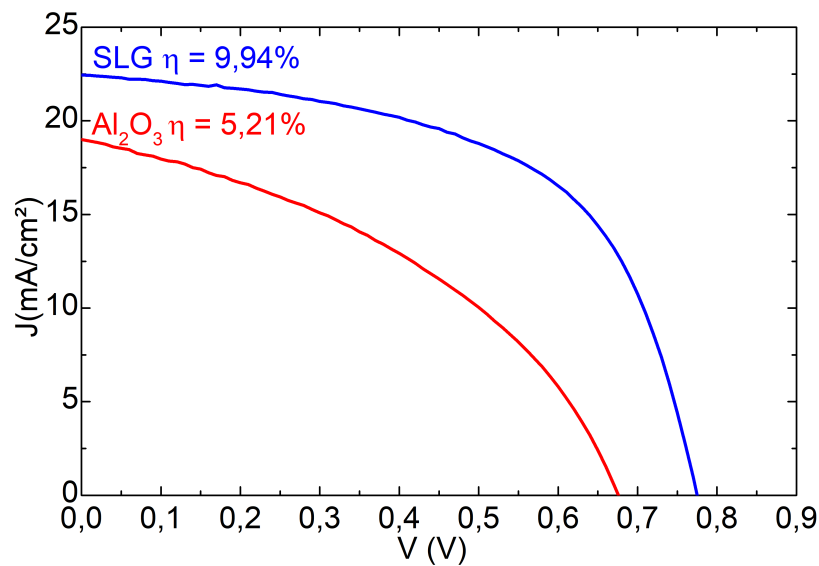


FIGURE 4.3 – Courbes $J(V)$ des cellules de composition $x = 0.65$ obtenues pour une température de croissance de 540°C sur substrats de saphir et de SLG.

Comme le montre la figure 4.3, l'utilisation d'un substrat de saphir pour cette composition conduit à une perte de 3.5 mA/cm^2 de courant de court circuit alors que ce dernier n'était que peu impacté pour $x = 0.35$. Il y a toujours un déficit de V_{OC} entre les deux cellules bien que celui-ci se réduise en comparaison avec la composition $x = 0.35$ passant de 165 mV à 99 mV pour $x = 0.65$. Par ailleurs, le facteur de remplissage se dégrade également avec une diminution de près de 17% entre saphir et SLG. Le tableau 4.3 rassemble les caractéristiques $J(V)$ des cellules de composition $x = 0.65$ obtenues sur substrats de SLG et de saphir.

Substrat	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
SLG	22.5	775	57.2	9.94
Saphir	19	676	40.6	5.21

TABLE 4.3 – Caractéristiques $J(V)$ des cellules de composition $x = 0.65$ obtenues pour une température de croissance de 540°C sur substrat de saphir et de SLG.

Afin d'analyser les pertes de courant de court circuit plus en détail, les spectres d'EQE des cellules sont présentés figure 4.4.

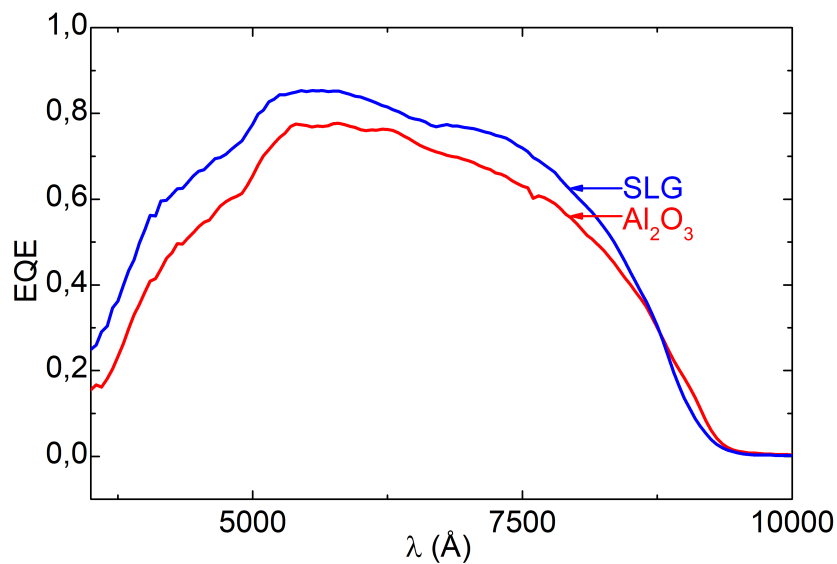


FIGURE 4.4 – Spectres d'EQE des cellules photovoltaïques de composition $x = 0.65$ sur substrat de saphir et de SLG.

La figure 4.4 montre que la baisse d'efficacité de collection des porteurs est effective sur toute la gamme de longueur d'onde ce qui signifie qu'il y a une augmentation significative de la densité de centres de recombinaison au sein de la couche dont la croissance a été effectuée sur saphir.

La composition de la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été déterminée à partir du pic (112). Comme pour la croissance sur substrat de verre, la composition est $x = 0.65$. Par ailleurs, ce pic de diffraction montre deux éléments intéressants. D'une part, le pic est symétrique. Cette absence de structuration pourrait signifier une absence du double gradient d'éléments III. En effet, l'absence de sodium a pour effet d'améliorer la diffusion des éléments III [79]. Ainsi, avec une température de croissance de 540°C et en l'absence de sodium, il semblerait que l'interdiffusion des éléments III

soit si efficace que la couche résultante ne contienne pas de gradient. D'autre part, ce pic possède une largeur à mi-hauteur bien plus importante (0.245°) en comparaison avec le pic obtenu sur la couche ayant pour substrat le SLG (0.19°). Cette largeur à mi-hauteur accrue, malgré l'absence de structuration du pic, signifie soit que la taille des cristallites est nettement inférieure soit que les contraintes thermiques générées lors du procédé de croissance sont plus importantes. La figure 4.5 montre les pics correspondants aux plans (112) des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et la figure 4.6 montre les images MEB de la tranche des cellules photovoltaïques obtenues avec un grossissement de 3000 fois.

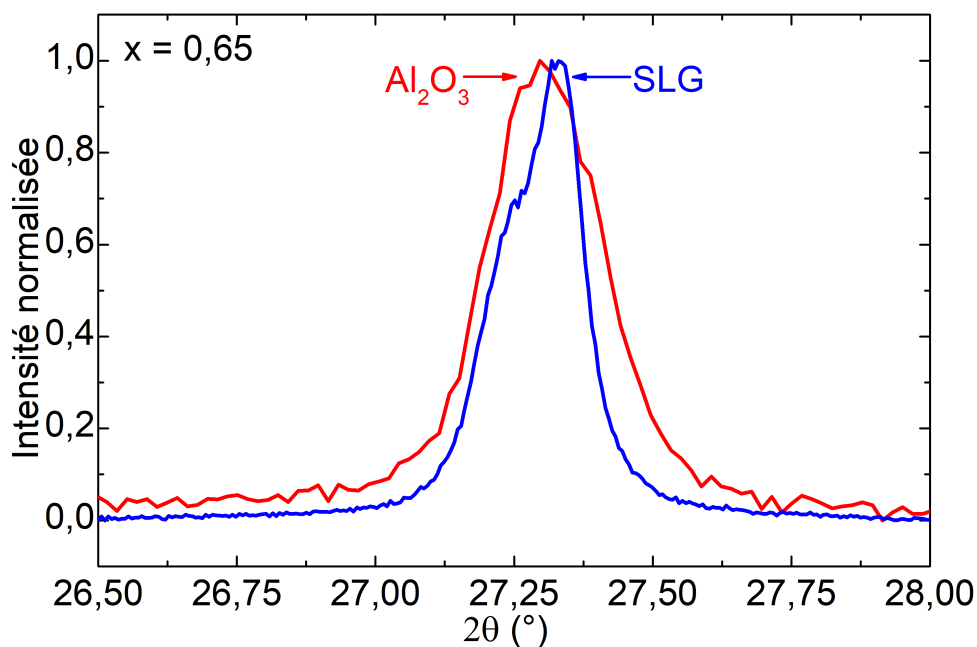


FIGURE 4.5 – Pics de diffraction (112) des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ de composition $x = 0.65$ sur substrats de saphir et de SLG.

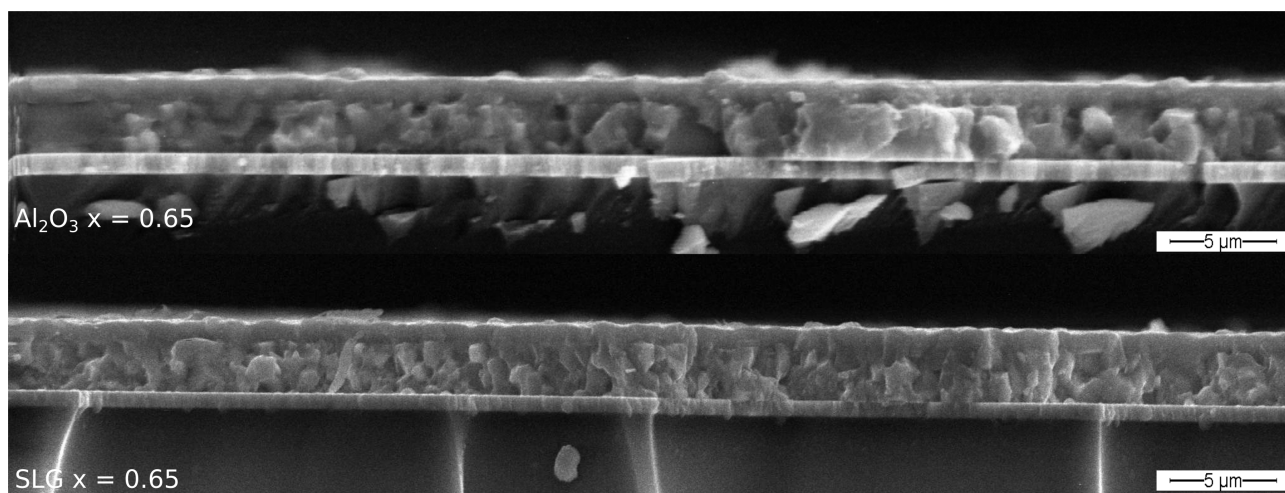


FIGURE 4.6 – Images MEB des cellules photovoltaïques obtenues avec un grossissement de 3000 fois sur substrats de saphir et de SLG.

Comme le montre la figure 4.6, la couche dont la croissance a été effectuée sur substrat de saphir présente des grains de taille supérieure à celle obtenue sur SLG. Bien que la taille des domaines cristallins puisse être inférieure à la taille des grains observée par microscopie électronique à balayage, il est fort probable que l'élévation de la rampe de température à $24^\circ\text{C}/\text{min}$ contre $12^\circ\text{C}/\text{min}$ conduise à une augmentation significative des contraintes thermiques générées. Compte tenu de l'effet néfaste que peut avoir la présence des contraintes internes sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques, nous avons décidé d'opter pour une diminution du flux de Cuivre et un rétablissement de la rampe de température à $12^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure 4.7 représente les pics de diffraction correspondant aux plans (112) des cellules obtenues avec des rampes de température de $12^\circ\text{C}/\text{min}$ et $24^\circ\text{C}/\text{min}$.

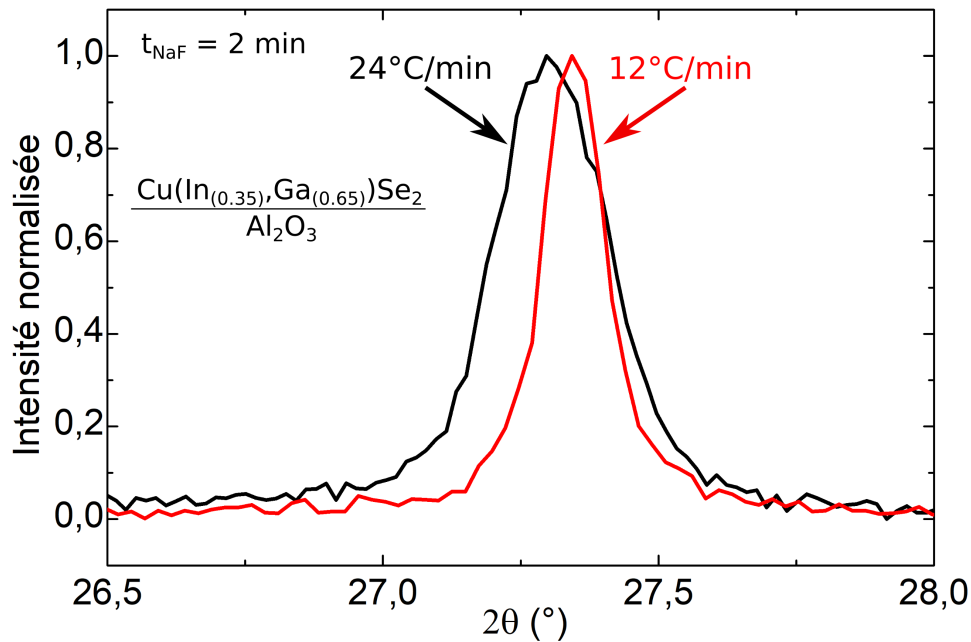


FIGURE 4.7 – Pics de diffraction (112) des couches de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ obtenues sur substrat de saphir pour des rampes de température de $24^\circ\text{C}/\text{min}$ et de $12^\circ\text{C}/\text{min}$.

À partir de la figure 4.10 nous pouvons voir que la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la couche de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ dont la rampe de température est de $12^\circ\text{C}/\text{min}$ est inférieure de 0.1° à celle du pic de la couche obtenue avec une rampe de température de $24^\circ\text{C}/\text{min}$. Par ailleurs, bien qu'aucun autre paramètre de croissance n'ait été modifié, la composition de cette couche est légèrement plus riche en Gallium ($x = 0.7$).

Par conséquent, afin de procéder à la croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ à haute température, nous avons sélectionné le substrat de saphir avec une rampe de température de $12^\circ\text{C}/\text{min}$ et une diminution du flux de cuivre.

4.1.2 Effets de la température de croissance

Une campagne de croissance de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($x = 0.7$) sur substrat de saphir à hautes températures a été menée par le procédé 3-étapes en vue d'analyser les effets de cette dernière sur les propriétés des cellules. La figure 4.8 montre le diagramme température temps du procédé de co-évaporation de la série d'échantillons.

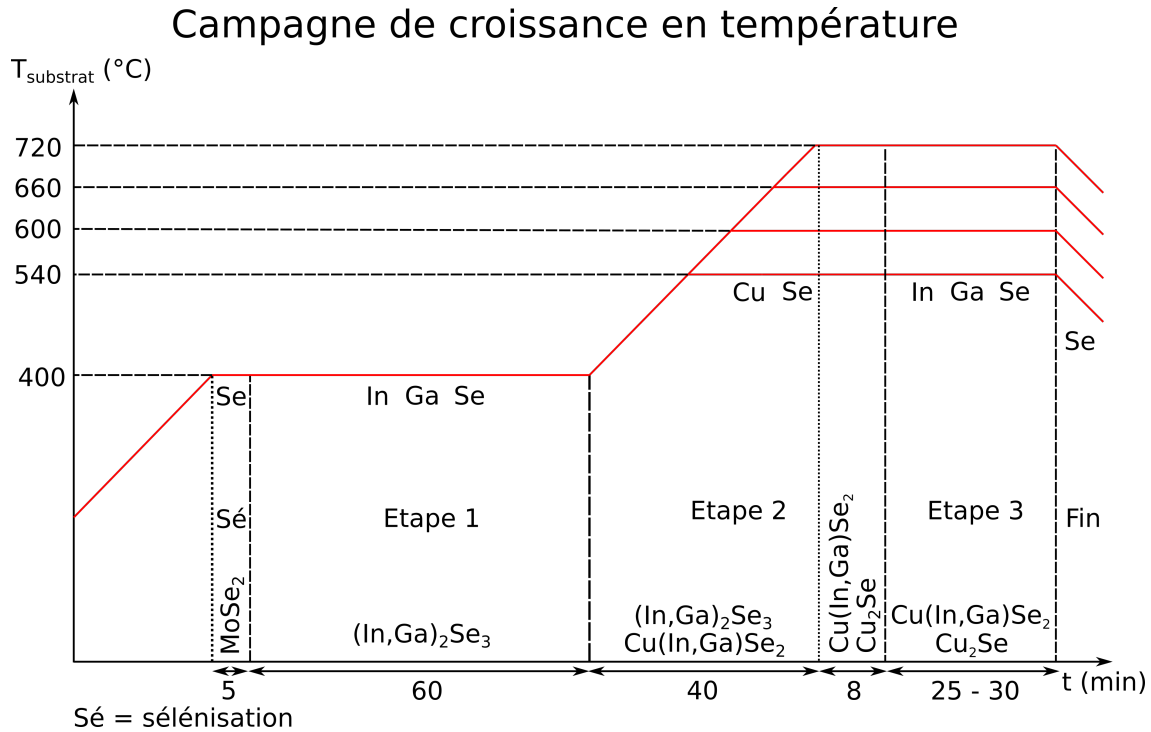


FIGURE 4.8 – Diagramme température temps du procédé 3-étapes adapté aux hautes températures de croissance.

Seule la couche obtenue à une température de croissance de 720°C a partiellement délaminiée. Néanmoins, les cellules ayant pu être caractérisées en $J(V)$ sont fonctionnelles bien que les caractéristiques électriques sont très dispersées. La figure 4.9 montre la photographie de la cellule obtenue pour une température de croissance de 720°C .

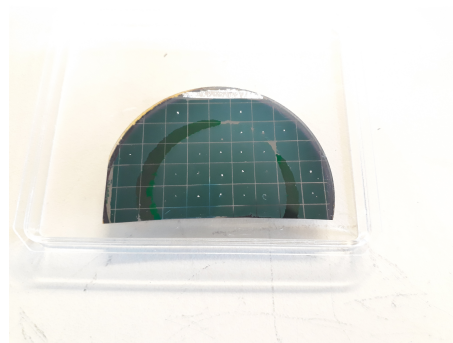


FIGURE 4.9 – Photographie de la cellule photovoltaïque dont la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été obtenue à une température de croissance de 720°C .

Les compositions des échantillons, déterminées à partir de la diffraction des rayons X, varient légèrement d'un échantillon à l'autre et sont comprises entre $x = 0.65$ et $x = 0.67$. Seul le pic de diffraction de la couche obtenue à 720°C est décalé vers les plus grands angles en comparaison avec les autres couches ce qui signifie que la couche est soit plus riche en gallium, soit plus pauvre en cuivre ou tout simplement que les contraintes internes générées ont impacté le paramètre de maille. La figure 4.10 montre les pics de diffraction (112) et (220),(204).

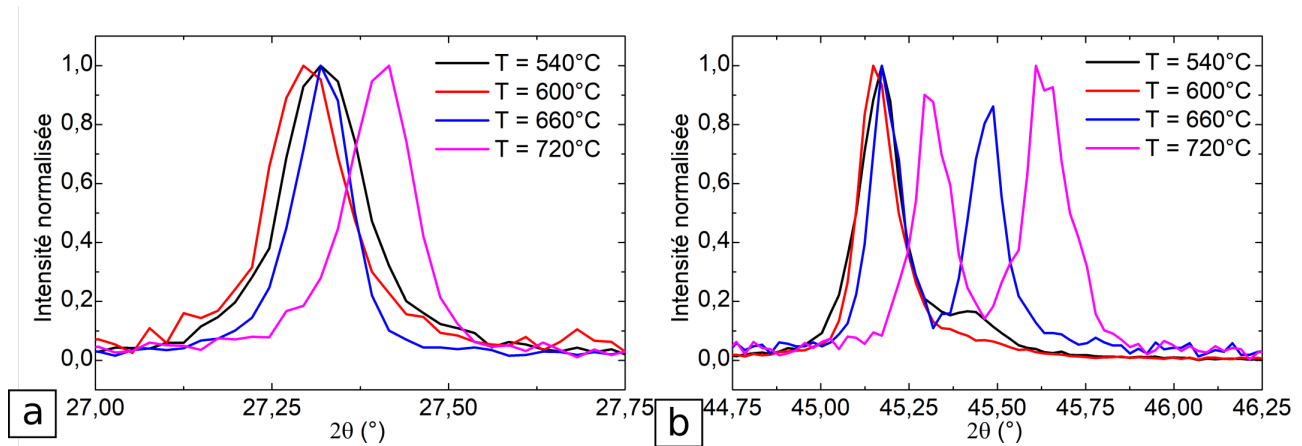


FIGURE 4.10 – Pics de diffraction des rayons X a) correspondant au plan (112) b) correspondant au plan (220) et (204).

Comme le montre la figure 4.10a, le pic de diffraction (112) n'est pas structuré, ce qui signifie que ces couches ne comportent pas de distribution de distances interréticulaires à travers l'épaisseur. Par ailleurs, la figure 4.10b montre que l'intensité diffractée par le plan (220) parallèle au substrat est très peu prononcée pour $T \leq 600^\circ\text{C}$ et gagne en importance pour des températures supérieures. La figure 4.11 rassemble les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction correspondant au plan (112) ainsi que les rapports d'intensité des plans (112) et (220)(204).

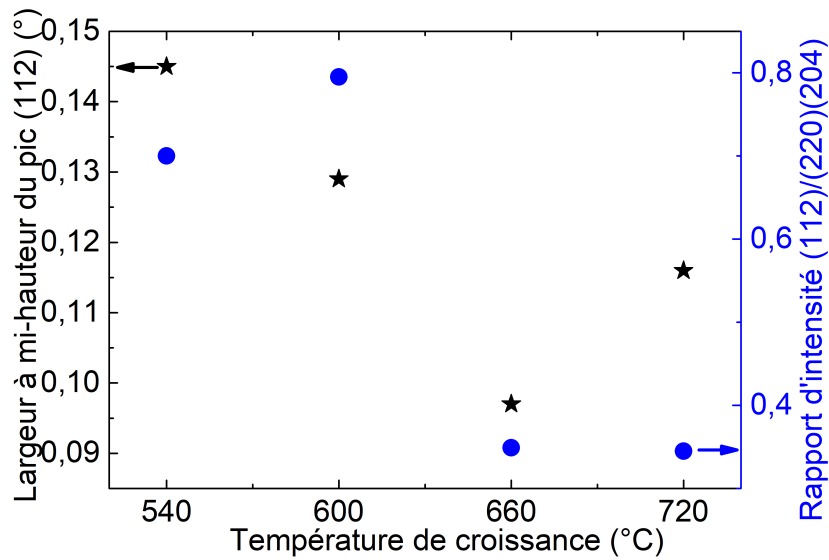


FIGURE 4.11 – Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (112) et rapport d'intensité diffractée par les plans (112) et (220),(204).

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction diminue linéairement avec l'augmentation de la température de croissance jusqu'à 660°C. Cette diminution est la conséquence d'une augmentation de la taille des domaines cristallins. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la couche obtenue à 720°C peut être exclue. Cette couche ayant partiellement délaminé, il est probable que l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction observée entre $T = 660^\circ\text{C}$ et $T = 720^\circ\text{C}$ soit causée par une distribution inhomogène des contraintes internes. Concernant les plans de croissance, il ne semble pas y avoir d'orientation préférentielle pour les couches obtenues à des températures inférieures ou égales à 600°C. En revanche les cristallites constitutives des couches obtenues à plus haute températures ont une orientation marquée selon les plans (220) et (204) parallèles au substrat.

La figure 4.12 montre les images MEB de la série de cellules obtenues avec un grossissement de 12000 fois.

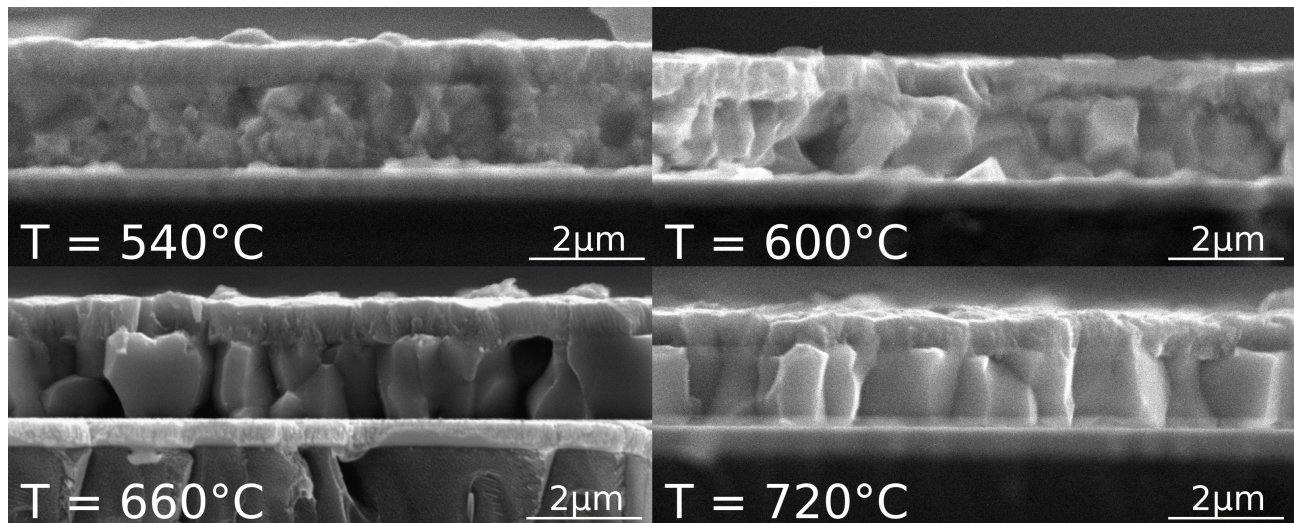
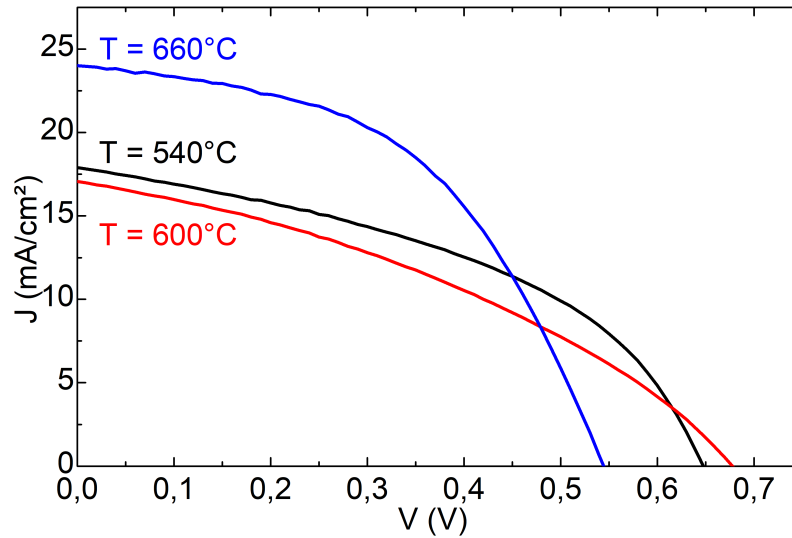


FIGURE 4.12 – Images MEB de la série de cellules photovoltaïques dont la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est effectuée à hautes températures.

Comme le montre la figure 4.12, l'augmentation de la température se traduit par une amélioration de la microstructure avec une augmentation de la taille des grains. Cette observation est cohérente avec l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (112). Par ailleurs, nous pouvons constater que la taille des grains est comparable entre les couches obtenues à 660°C et 720°C. Par conséquent, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la couche obtenue à 720°C est probablement liée à une répartition inhomogène des contraintes internes. Les couches dont la température de croissance est supérieure à 600°C ont une microstructure semblable à celles dont les croissances sont effectuées sur SLG des couches possédant un faible taux de Gallium.

La figure 4.13 montre les courbes $J(V)$ de la série. Compte tenu de la dispersion des caractéristiques électriques de la cellule dont la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été obtenue pour une température de 720°C, ses caractéristiques électriques ne sont pas présentées.

FIGURE 4.13 – Courbes $J(V)$ de la série de cellules photovoltaïques en température.

Il est difficile de déceler une tendance claire concernant l'évolution des courbes $J(V)$ avec la température de croissance comme le montre la figure 4.13. Pour la cellule obtenue à 600°C , nous avons relevé une couleur orangée anormalement foncée au dos du substrat à l'issue de la CBD. Par conséquent, il se peut que l'épaisseur de la couche de CdS soit plus importante pour cette cellule, impactant de fait les caractéristiques électriques. Le J_{SC} est du même ordre de grandeur pour les couches obtenues à 540°C et 600°C et est nettement supérieur pour la couche obtenue à 660°C . Le V_{OC} admet un optimum pour une température de croissance de 600°C . Le facteur de remplissage se dégrade dans un premier temps puis s'améliore. Le rendement maximum est atteint pour la température de 660°C comme le montre le tableau 4.4 qui rassemble les caractéristiques $J(V)$.

T ($^\circ\text{C}$)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
540	17.9	648	44.18	5.12
600	17.07	678	36.48	4.22
660	24	545	49.58	6.48

TABLE 4.4 – Caractéristiques courant tension de la série de cellules photovoltaïques en température.

Afin d'obtenir plus de détails sur l'évolution du courant de court circuit avec la température de croissance, des analyses EQE ont été effectuées et sont présentées figure 4.14.

On peut y voir que la conversion des photons de basse énergie est améliorée par l'augmentation de la température de croissance. Cet élément démontre une amélioration de la collection des porteurs photogénérés en profondeur dans la couche et donc une augmentation de leur libre parcours moyen. Cette évolution pourrait être expliquée par une diminution de la densité de centres de recombinaison. D'un point de vue structural, l'augmentation de la taille des domaines cristallins et la diminution de la densité de joints de grains ont pour effet de diminuer la densité de centres de recombinaison. Par ailleurs, la conversion des photons de haute énergie de la couche obtenue à 600°C est anormalement faible en comparaison des autres échantillons, ce qui confirme que l'épaisseur de la couche de CdS est plus importante pour cette cellule.

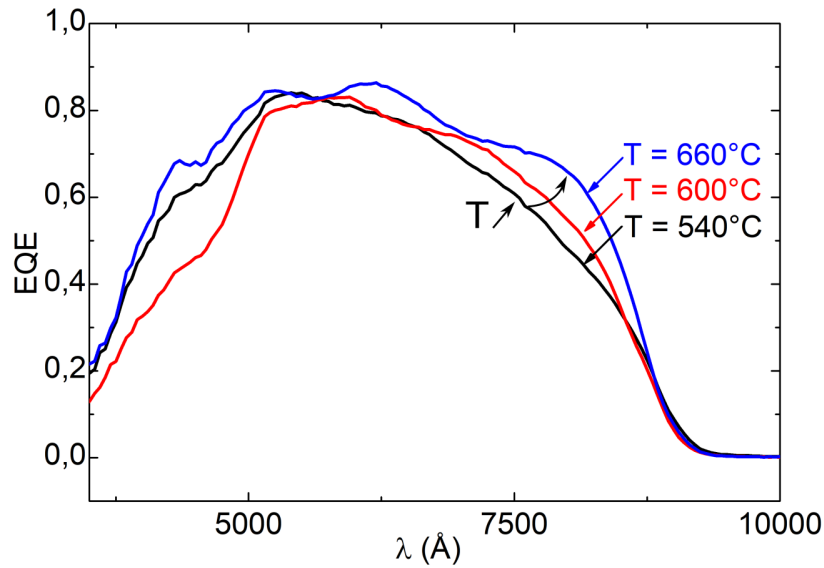


FIGURE 4.14 – Spectres EQE de la série de cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ obtenues à hautes températures.

L'évolution de l'énergie d'Urbach avec la température de croissance est présentée figure 4.15.

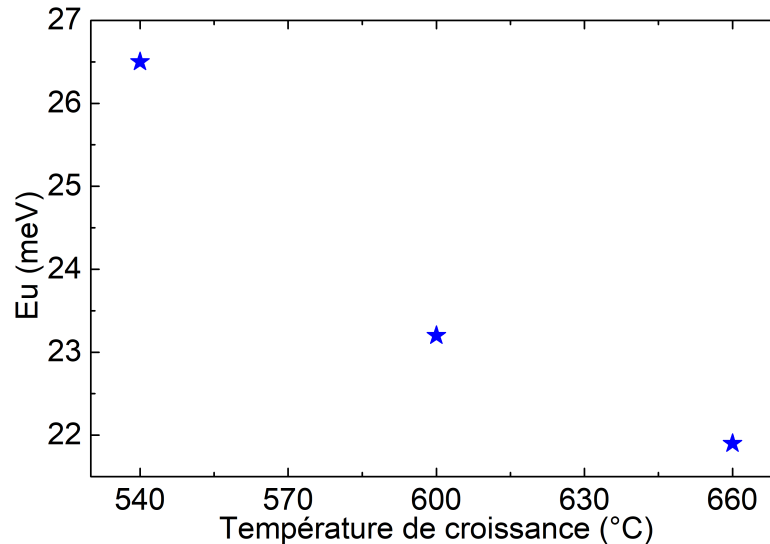


FIGURE 4.15 – Évolution de l'énergie d'Urbach avec la température de croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

La figure 4.15 montre une tendance claire. L'énergie d'Urbach diminue avec l'augmentation de la température de croissance. Cette diminution signifie que les queues de densité d'état se réduisent et donc que la qualité cristalline du matériau s'améliore.

En conclusion, les propriétés structurales du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ s'améliorent avec une augmentation de la température de croissance. En effet, la taille des domaines cristallins et des grains augmente, l'efficacité quantique externe s'améliore et l'énergie d'Urbach diminue. La cellule dont le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été obtenu à 720°C a partiellement délaminé et la largeur à mi-hauteur du pic

de diffraction indique une augmentation significative des contraintes internes. De plus ses caractéristiques électriques sont très dispersées. Par conséquent, nous avons sélectionné une température de croissance de 650°C en vue de procéder à la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec incorporation de sodium.

4.2 Incorporation du sodium

La présence de sodium dans les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est requise afin d'obtenir des cellules de haute efficacité. L'effet bénéfique de ce dernier sur les propriétés électriques des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été découvert en 1993 avec l'utilisation de SLG comme substrat [58]. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le sodium contenu dans le SLG diffuse à travers le molybdène vers le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pour atteindre une concentration atomique de l'ordre de 0.1%. Il a engendré une amélioration significative des rendements grâce à une augmentation du V_{OC} , du FF et de la conductivité des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. L'effet du sodium sur les caractéristiques électriques est expliqué par une augmentation de la densité de porteurs majoritaires comme l'ont montré les analyses par effet Hall et $C(V)$ [24, 112, 16]. Rapidement, l'effet d'alcalins plus lourds (K,Cs) par dépôt d'une couche de précurseur avant la croissance sur les propriétés électriques a été étudié. Les résultats montrent que le sodium est l'alcalin conduisant à l'effet le plus prononcé sur l'augmentation de la densité de porteurs suivi par le potassium avec un effet moins prononcé, le césium n'ayant pas d'effet [24]. Les auteurs établissent alors le lien entre le rayon atomique des alcalins et la probabilité d'incorporation de ces éléments dans les mailles. Ainsi, le sodium, qui possède le plus petit rayon atomique, a la plus grande probabilité d'être intégré au réseau suivi par le potassium. Le rayon du césium ne lui permet pas de s'insérer.

Vers 2015, le traitement des couches après la croissance par des alcalins lourds (K, Rb, Cs) a conduit à de nouveaux sauts de rendement [66, 68]. Toutefois, les raisons de l'amélioration du rendement et les mécanismes d'action sont complètement différents. En effet, les alcalins lourds, déposés après la croissance, sont majoritairement retrouvés en surface où ils améliorent les propriétés de l'interface $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ en causant une déplétion en cuivre et en gallium sur quelques dizaines de nanomètres de profondeur [5, 97, 19, 22, 103]. Ce phénomène cause une élévation locale de l'énergie de gap avec une baisse significative du maximum de la bande de valence. Il en résulterait une diminution des recombinaisons d'interface permettant de déposer une couche plus fine de CdS (20 nm vs 50 nm) qui se traduit par une augmentation du rendement quantique des photons de haute énergie sans pertes de V_{OC} ni de FF. À l'heure actuelle, le mécanisme d'action des alcalins lourds n'est pas encore pleinement élucidé bien que des hypothèses telles que la formation locale d'un composé Alcalin - In - Se ou une diffusion du cadmium vers les lacunes de cuivre exacerbée par la déplétion de cuivre en surface soient des mécanismes possibles. Dans le premier cas, le composé provoquerait une élévation de l'énergie de gap avec une baisse significative du maximum de la bande de valence [51] et dans le second, les antisites Cd_{Cu} occasionneraient des niveaux donneur engendrant ainsi une forte inversion de type en surface [22].

4.2.1 Mécanismes d'action du sodium et méthodes d'incorporation

Malgré un nombre d'études considérables, le mécanisme d'action du sodium sur le Cu(In,Ga)Se_2 n'est pas encore pleinement compris. Toutefois, la connaissance progresse et ainsi, depuis la mise au point du traitement post-déposition par Rudmann et al. [107], nous savons que les bénéfices du sodium ne sont pas liés à une modification de la structure du Cu(In,Ga)Se_2 impliquée par sa présence lors de la croissance. Reste à savoir si le sodium agit aux joints de grain ou si le bénéfice provient de son intégration au sein des mailles. En effet, l'imagerie APT [17, 23] révèle que le sodium est retrouvé en très grande majorité aux joints de grain avec une petite quantité répartie de manière homogène à l'intérieur des grains comme le montre la figure 4.16 issue de [23].

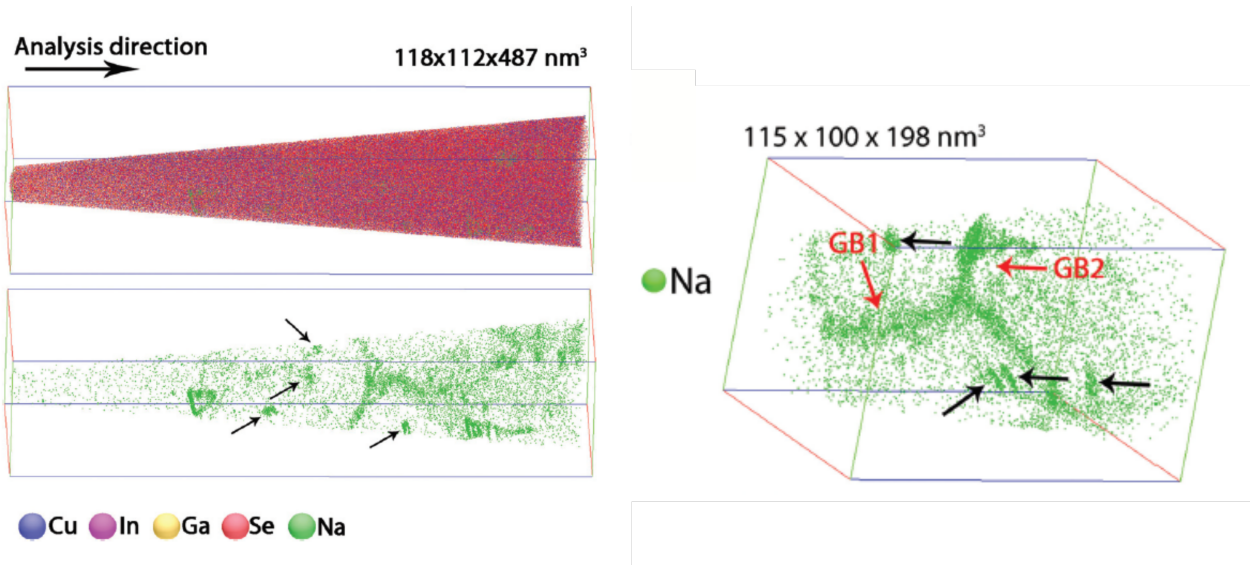


FIGURE 4.16 – Carte tridimensionnelle de répartition des éléments détectés par APT. La couche sondée a été obtenue par procédé 1-étape sur SLG. Le sodium est majoritairement retrouvé sous forme d'amas aux joints de grains avec une répartition plus homogène à l'intérieur des grains. Quelques amas sont retrouvés à l'intérieur des grains et sont pointés par les flèches noires. Les joints de grains sont pointés par des flèches rouges. Figures issues de [23].

Trois principaux mécanismes d'action du sodium sur le Cu(In,Ga)Se_2 ont été proposés pour expliquer l'augmentation de la densité de porteurs majoritaires [73, 89, 24]. Le sodium pourrait agir aux joints de grains et aux interfaces en catalysant l'adsorption et la dissociation d'oxygène. Ce dernier isoivalent du sélénium, viendrait se positionner dans les lacunes de sélénium pour former l'antisite O_{Se} et ainsi neutraliser les niveaux donneurs occasionnés par V_{Se} [73]. Le sodium pourrait également agir en antisite des éléments III [89]. Dans ce cas, il créerait un niveau accepteur Na_{In} ou Na_{Ga} . Enfin, le sodium pourrait former des antisites Na_{Cu} en occupant les lacunes de cuivre [24]. Dans ce dernier modèle, lorsque un atome du groupe III et un atome de sodium sont en compétition pour occuper une lacune de cuivre, le sodium s'y placerait préférentiellement. De cette manière, il annihilerait les niveaux donneurs qui auraient été occasionnés par les antisites In_{Cu} ou Ga_{Cu} ce qui résulterait en un gain net de porteurs. Cette hypothèse proposée par Contreras et al. [24] semble être la plus probable. En effet, leur étude montre que l'augmentation de la densité de porteurs induite par le sodium n'est pas corrélée au taux de Gallium. Or, si le sodium formait des antisites Na_{In} ou Na_{Ga} , de par la différence de rayons atomiques des éléments III, il y aurait probablement un effet du taux de Gallium sur le gain de porteurs. En revanche, une corrélation entre l'augmentation de

porteurs et le taux de cuivre est établie. Plus le taux de cuivre se rapproche de la stoechiométrie et plus l'effet induit par le sodium est important. Dans l'hypothèse où le sodium formerait des antisites Na_{Cu} , avec un taux de cuivre décroissant, l'effet du sodium, bien que présent, serait de moins en moins significatif avec l'augmentation de la densité des lacunes de cuivre. De plus, ils observent un décalage des pics de diffraction vers les plus bas angles pour les éléments Na et K qui résulte d'un élargissement du paramètre de maille occasionné par l'intégration de ces éléments dans la maille. Les rayons atomiques du sodium (0.97\AA) et du potassium (1.33\AA) sont supérieurs à celui du cuivre (0.96\AA). Par conséquent, lorsqu'ils s'intègrent dans la maille, ils occasionnent un élargissement du paramètre de maille. Le rayon atomique du césium (1.67\AA) étant bien supérieur, ce dernier ne lui permettrait pas de s'insérer dans les mailles et par conséquent aucun effet n'est observé par diffraction des rayons X ni sur les caractéristiques électriques. Cette constatation accrédite l'hypothèse selon laquelle l'effet du sodium serait dû à son action à l'intérieur des grains.

L'incorporation du Sodium à partir de composés tels que NaF ou Na_2Se aussi appelés pré-curseurs a été étudiée en vue d'intégrer du sodium dans des couches de Cu(In,Ga)Se_2 dont la croissance est effectuée sur des substrats n'en contenant pas tels que les polymères ou les feuillets métalliques. Il y a également un intérêt du point de vue industriel d'incorporer du sodium à partir de pré-curseurs même lorsque le SLG est utilisé comme substrat. En effet, la porosité intercolonnaire du molybdène peut être inhomogène ce qui a pour conséquence d'induire des différences de concentration de sodium au sein des couches de Cu(In,Ga)Se_2 . Ainsi, après le dépôt d'une barrière de diffusion (généralement une couche de Al_2O_3 , SiO_x ou Si_xN_y de 1 à 2 μm déposée par pulvérisation cathodique), l'incorporation du sodium à partir de pré-curseurs permet d'homogénéiser la répartition spatiale de l'élément au sein des couches produites [99].

En effet, la quantité de sodium incorporée influence les performances des cellules. Les effets sur les caractéristiques électriques sont visibles dès l'ajout d'une petite quantité et augmentent avec la quantité de sodium [112]. Toutefois, l'amélioration des performances avec l'augmentation de la quantité de sodium admet un optimum pour une concentration atomique comprise entre 0.05% et 0.5% [45]. Au-delà, les performances des cellules se dégradent.

Afin d'incorporer le sodium à partir d'un pré-curseur, il existe de nombreuses façons de procéder. Le sodium peut être incorporé dans la couche de barrière de diffusion [143] ou dans le molybdène [144]. Dans ces cas, la diffusion et l'incorporation du sodium sont proches de celles d'une croissance sur SLG. Le pré-curseur peut être ajouté avant la croissance par dépôt d'une fine couche sur le molybdène qui diffuse lorsque le matériau commence à croître [16]. Il peut également être co-évaporé pendant la croissance [105]. Dans le cas du procédé 3-étapes, il peut être ajouté à chacune des étapes [49]. Enfin, il peut être ajouté après la croissance [107]. En effet, Rudman et al. ont mis au point le PDT (Post Deposition Treatment) qui consiste à déposer la couche de pré-curseur après la croissance sur le substrat encore chauffé et de le laisser diffuser pendant un laps de temps donné. Cette dernière manière de procéder est radicalement différente des autres en ce sens que le sodium est ajouté après la croissance et que par conséquent, il n'a aucun impact sur la cristallisation du matériau.

Lorsqu'il est présent pendant la croissance, le sodium provoque une orientation préférentielle des cristallites selon le plan (112) parallèle au substrat [10]. Plusieurs études reportent une diminution de la taille des grains [49, 105, 16], bien que ce point ne soit pas systématiquement vérifié [46, 24, 9]. Par ailleurs, le sodium a pour effet d'inhiber partiellement la diffusion des éléments III. En effet, l'étude de l'interdiffusion des éléments III dans diverses conditions de croissance a montré que la diffusion de ces derniers était exacerbée en l'absence de sodium [79]. Cet élément peut donc impacter le double gradient d'éléments III usuellement observé sur les cellules obtenues par le procédé 3-étapes. La figure 4.17 montre l'impact de l'incorporation du sodium par co-évaporation

du précurseur NaF pendant la croissance avec le procédé 3-étapes. (Figures issues de l'étude menée par Guttler et al. [49]). On y voit clairement l'influence de sa présence sur la microstructure et l'interdiffusion des éléments III.

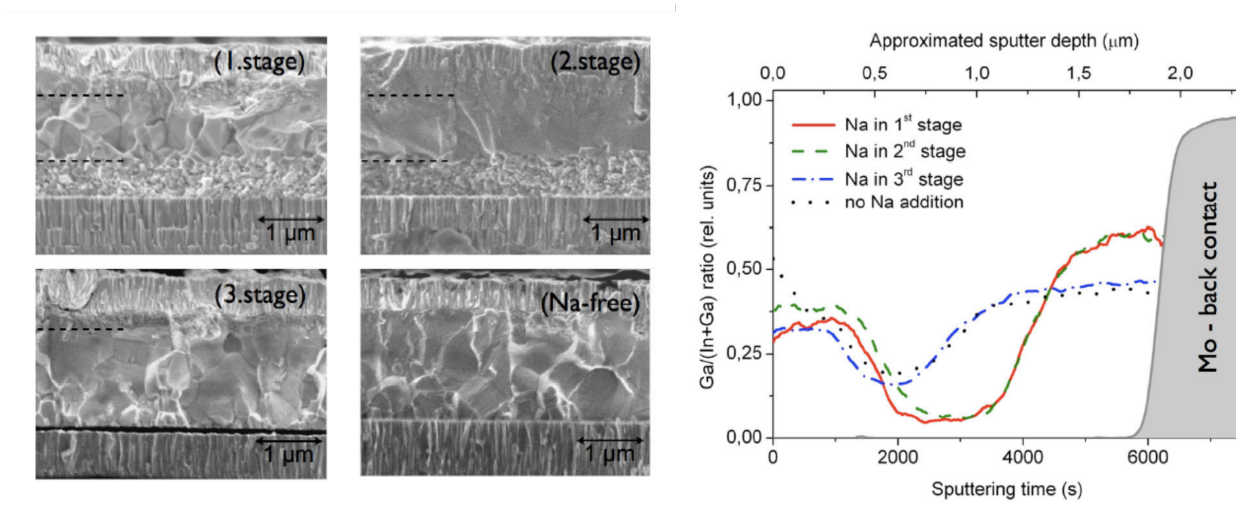


FIGURE 4.17 – Influence de la présence de sodium lors de la croissance sur la microstructure et le double gradient d'élément III (figures issues de [49]). Le sodium est incorporé à partir de la co-évaporation du précurseur NaF lors de la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ par le procédé 3-étapes. Le sodium est incorporé pendant les étapes 1, 2 ou 3. On constate que la présence du sodium influence le mûrissement des grains et le double gradient d'éléments III avec un effet moins prononcé lorsqu'il est ajouté pendant la 3^{ème} étape.

Le précurseur le plus courant est le NaF [9, 24, 111, 46, 56, 110, 105, 107, 106] bien que du Na_2Se [13, 11] du Na_2S [9, 124], du Na_xO [104] et du Na métallique [75] aient également été utilisés. Lorsque le sodium est incorporé à partir du précurseur NaF, il n'y a pas de fluor retrouvé dans les couches. En effet, ce dernier réagirait avec le sélénium pour former un composé gazeux [74].

4.2.2 Campagnes de croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à forte teneur en gallium avec incorporation de sodium

Nous avons sélectionné du NaF pur à 99.995% comme précurseur en vue d'incorporer le sodium. Afin de sélectionner la température de la cellule de NaF, nous nous sommes appuyés sur l'étude menée par Sense et al. [119]. Nous avons souhaité obtenir une pression de vapeur saturante comparable à celles des éléments co-évaporés pour former le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} Torr). Or, la température de la limite inférieure du domaine d'étude expérimental ayant permis d'établir la relation de Clausius-Clapeyron du NaF correspond à une pression de vapeur saturante 1000 fois supérieure aux pressions désirées. Par conséquent, nous avons extrapolé cette dernière afin d'obtenir une pression de vapeur saturante de l'ordre de grandeur visé. De fait, l'incertitude associée aux températures utilisées peut être élevée.

La figure 4.18 montre la relation pression-température du NaF tracée à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron déduite des mesures expérimentales issues de [119].

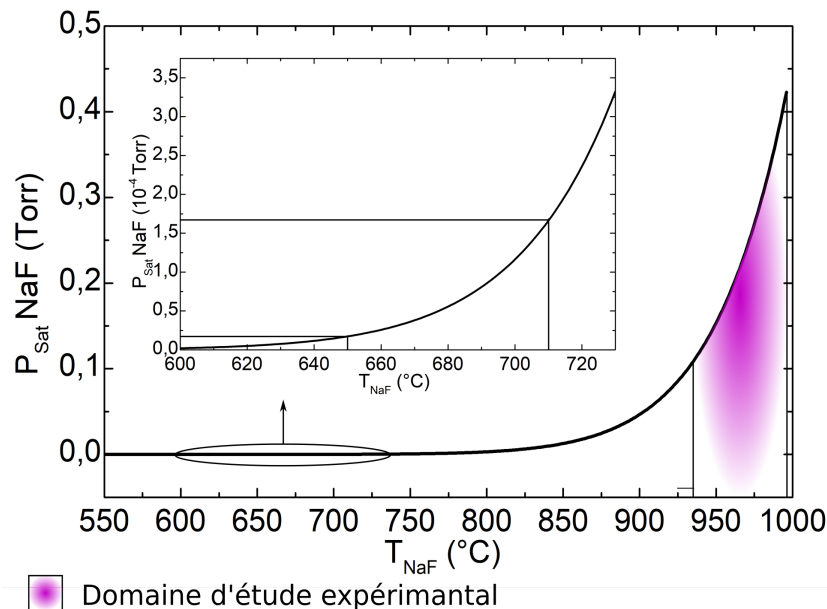


FIGURE 4.18 – Relation pression-température du NaF déduite des mesures expérimentales effectuées par Sense et al. [119]. Le domaine d'étude expérimental à partir duquel est déduite cette relation est éloigné des pressions de vapeur saturantes visées pour l'incorporation du sodium dans les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Par conséquent, l'erreur associée peut être élevée.

Il est difficile de se baser sur les études issues de la littérature afin d'établir une relation entre la température de la cellule et la quantité de précurseur déposée sur le substrat car cette dernière dépend de la géométrie du bâti de co-évaporation. Ainsi, afin d'obtenir une approximation de l'épaisseur déposée, deux dépôts sur molybdène ont été effectués pour des températures de cellule de 650°C ($1.7 \cdot 10^{-5}$ Torr) et 710°C ($1.7 \cdot 10^{-4}$ Torr) pendant une durée de 2 heures. La mesure de la couche résultante par microscopie électronique à balayage nous a donné une approximation de l'épaisseur déposée. Pour la température de 650°C , aucun dépôt n'a été observé tandis que le dépôt effectué à 710°C a abouti à une épaisseur moyenne de $2.7\mu\text{m}$. Néanmoins, la quantité exacte est difficile à déterminer car le dépôt n'était pas homogène et nous n'avions pas accès à la compacité de la couche. De plus, la microstructure de cette couche est dendritique, donc non compacte, ce qui

ajoute une difficulté supplémentaire dans la détermination de l'épaisseur. Une étude statistique sur de nombreuses mesures a permis d'obtenir cette épaisseur. Par conséquent, nous estimons qu'une minute de dépôt de NaF équivaut à une épaisseur moyenne déposée de 22.5 nm.

Nous avons étudié l'effet de l'incorporation du sodium dans les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à travers deux campagnes de croissance sur substrat de saphir où le fluorure de sodium a été déposé avant la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Ces deux campagnes ont été effectuées en utilisant le procédé 3-étapes avec une température d'étape 1 de 400°C . Pour la première campagne, la composition visée est $x = 0.35$ et la température de croissance des étapes 2 et 3 est $T = 540^\circ\text{C}$. Pour la seconde, la composition visée est $x = 0.7$ et la température de croissance des étapes 2 et 3 est de 650°C .

Le but de la première campagne de croissance ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) est d'étudier les effets de l'incorporation du sodium sur la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sur substrat de saphir dans des conditions standard afin d'avoir une référence pour la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à fort taux de gallium et à haute température ($x = 0.7$, $T = 650^\circ\text{C}$). Les temps de dépôt de NaF sont de 1, 2 et 10 minutes pour la première série et 1, 2, 5 et 10 minutes pour la seconde. Pour la première série, toutes les cellules obtenues ont été fonctionnelles. La figure 4.19 montre les mesures de diffraction des rayons X faites sur ces cellules.

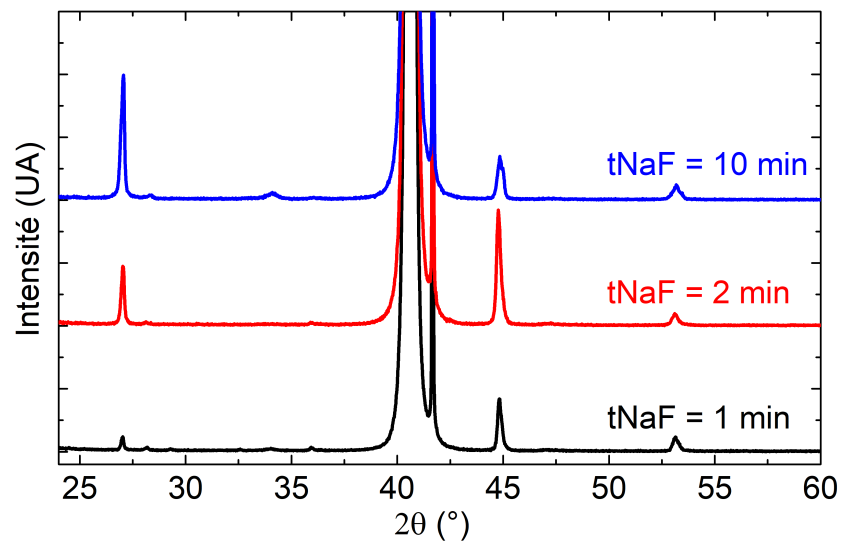


FIGURE 4.19 – Mesure de diffraction des rayons X de la série ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.

Comme le montre la figure 4.19, il y a une tendance claire sur l'orientation préférentielle des cristallites en fonction de la quantité de sodium incorporée. Avec un temps de dépôt croissant, l'intensité diffractée par les plans (112) augmente alors que celle des plans (220) et (204) diminue. Par conséquent, la présence du sodium favorise une orientation préférentielle selon le plan (112) parallèle au substrat. La figure 4.20 montre les rapports d'intensité des plans (112) et (220),(204) ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

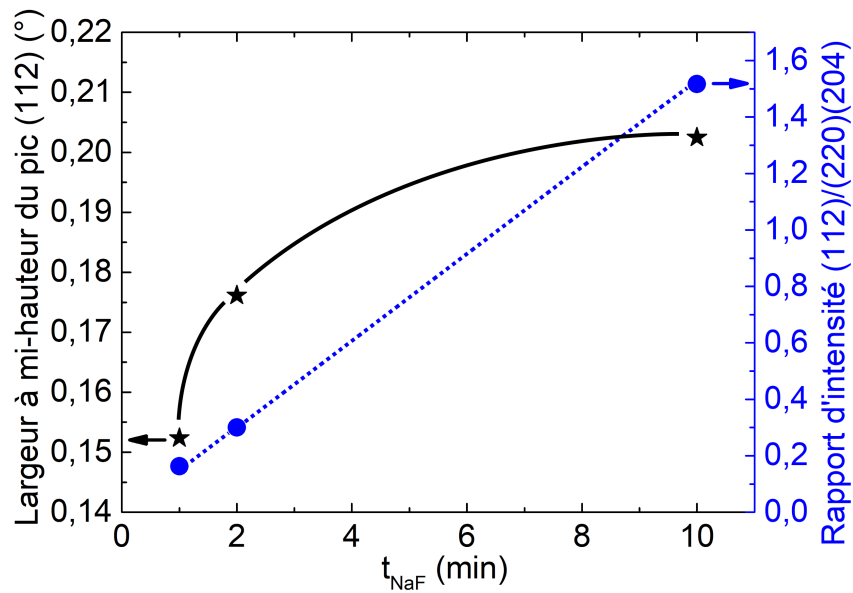


FIGURE 4.20 – Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction correspondant au plan (112) et rapport d'intensités des plans (112) et (220)(204). Les lignes servent de guide pour les yeux.

Nous pouvons voir sur la figure 4.20 que l'augmentation du rapport des intensités est proportionnelle à la quantité de sodium incorporée. Il semble donc que ce dernier impacte le mécanisme de croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ de telle manière que sa présence provoque un changement d'orientation des cristallites. Par ailleurs, le sodium provoque un élargissement des pics de diffraction significatif d'une diminution de la taille des cristallites, d'une augmentation de la distribution des contraintes résiduelles ou d'un gradient d'éléments III ou de cuivre au sein de la couche.

La figure 4.21 montre la mesure haute résolution du pic correspondant au plan (112) des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ obtenues sur substrat de saphir ainsi que celle obtenue sur SLG prise pour référence.

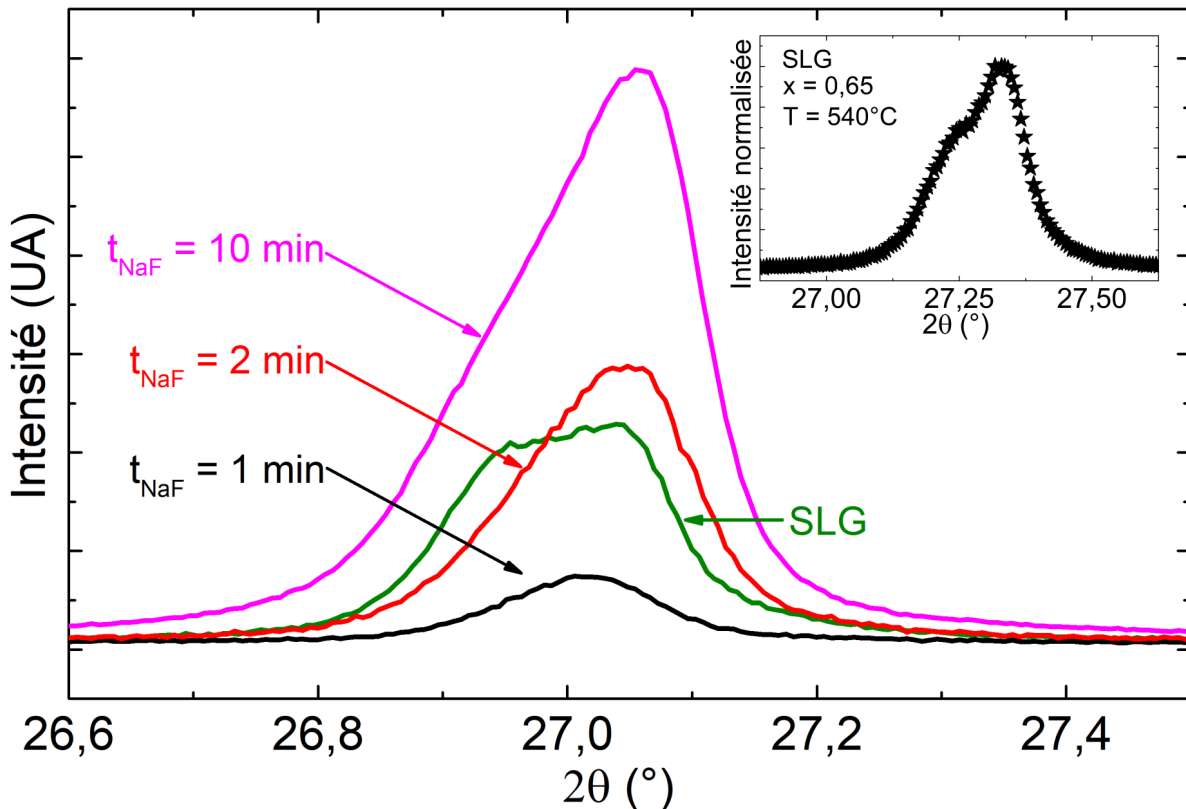


FIGURE 4.21 – Pics de diffraction correspondant au plan (112) de la série $x = 0.35$ $T = 540^\circ\text{C}$ en fonction du temps de dépôt de NaF. Le pic de diffraction de la couche sur substrat de SLG est représenté pour comparaison. La structuration des pics de diffraction des couches pour des temps de dépôt de NaF de 2 et 10 minutes présente une forte composante vers les grands angles. En ce sens, elle est semblable aux structurations des couches à fort taux de gallium ayant pour substrat le SLG comme le montre l'insert.

A partir de la figure 4.21, nous pouvons constater que les pics de diffraction des couches ayant bénéficié d'un temps de dépôt de NaF supérieur à 1 minute sont structurés. Cette structuration est composée d'une forte contribution aux grands angles. Elle est similaire à celles des pics mesurés sur des cellules à fort taux de gallium sur substrat de SLG. Par conséquent, il est fort probable que ces couches contiennent un double gradient d'éléments III peu étendu. Concernant l'amplitude, il est difficile de se prononcer. En effet, comme mentionné plus haut, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction peut aussi être influencée par la taille des cristallites ou encore la distribution des contraintes internes.

Par ailleurs, les microstructures des couches ayant bénéficié d'un temps de dépôt de NaF supérieur à 1 minute sont comparables à celles des couches à fort taux de gallium sur substrat de SLG comme le montre la figure 4.22.

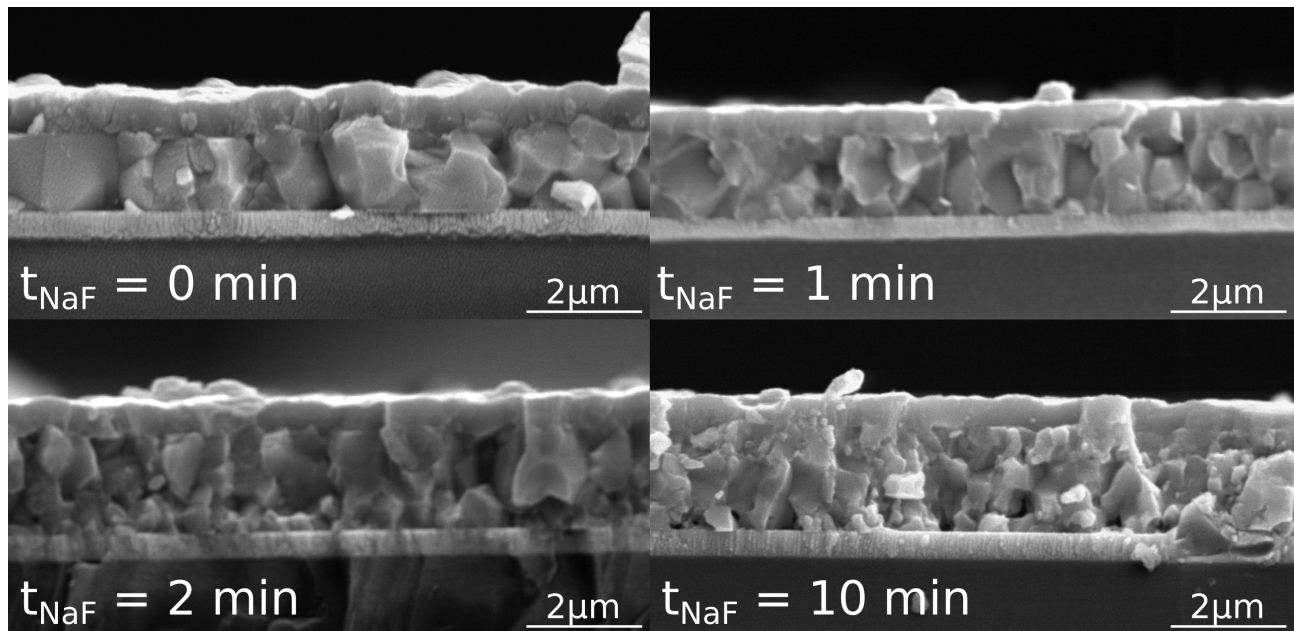


FIGURE 4.22 – Évolution de la microstructure des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) en fonction de la quantité de sodium déposée.

Les images MEB des microstructures présentées figure 4.22 montrent que la taille des grains diminue avec une quantité de sodium croissante. Alors que les microstructures ne contenant pas ou peu de sodium (0 et 1 min) sont relativement homogènes, celles dont les temps de dépôt de NaF sont plus importants présentent la même inhomogénéité selon l'axe de croissance que celles observées sur les couches à fort taux de gallium sur substrat de SLG. En effet, les grains situés en profondeur sont de taille nettement inférieure à ceux situés à proximité de l'hétérojonction. À partir des résultats présentés figures 4.21 et 4.22, nous pouvons en déduire que le sodium influence fortement les transferts de matière prenant place lors du mûrissement de la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

La figure 4.23 montre les courbes $J(V)$ et le tableau 4.5 rassemble les caractéristiques électriques des meilleures cellules obtenues.

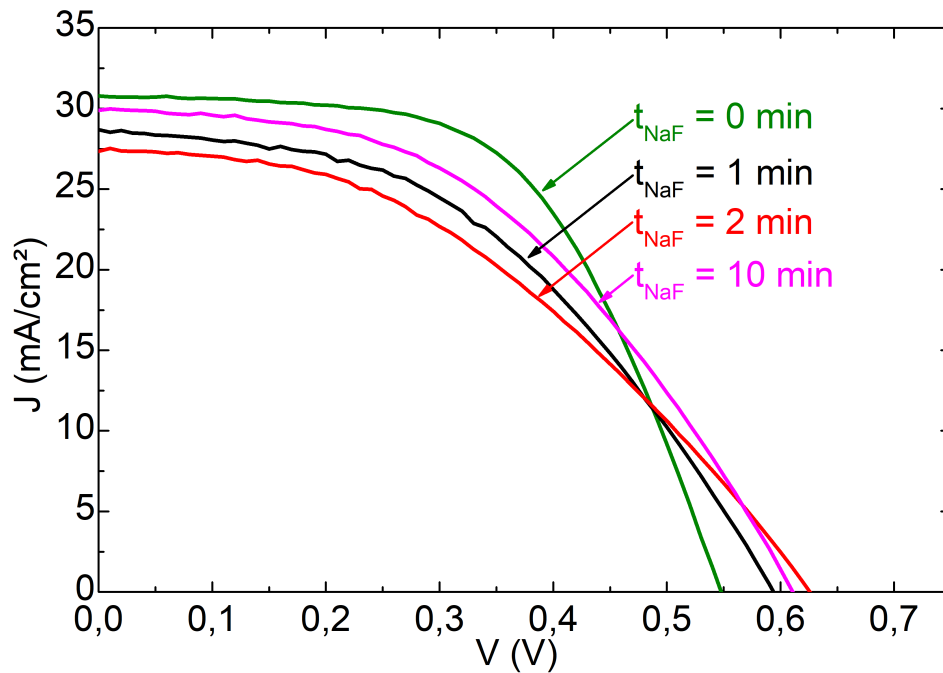


FIGURE 4.23 – Courbes $J(V)$ de la série ($x = 0.35$ $T = 540^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.

t_{NaF} (min)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
0	30.35	548	59.37	9.87
1	28.68 (-5.5%)	594 (+8.4%)	45.3 (-14.1%)	7.72 (-2.15%)
2	27.35 (-9.9%)	626 (+14.2%)	41.46 (-17.9%)	7.1 (-2.77%)
10	29.89 (-1.5%)	611 (+11.5%)	46.2 (-13.2%)	8.44 (-1.43%)

TABLE 4.5 – Caractéristiques électriques des cellules de la série ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.

Comme le montre les courbes $J(V)$ présentées figure 4.23 et les caractéristiques électriques rassemblées tableau 4.5, l'augmentation de la quantité de sodium s'accompagne d'une amélioration du V_{OC} principalement due à l'augmentation du dopage résiduel. Cette dernière provoquant une réduction de la largeur de ZCE, il est probable qu'elle soit en partie responsable de la diminution du J_{SC} . Par ailleurs, l'évolution de la microstructure avec la quantité de sodium pourrait expliquer la baisse du facteur de remplissage. En conséquence, les rendements diminuent lorsque du sodium est incorporé. La cellule ayant bénéficié d'un temps de dépôt de NaF de 10 minutes présente de meilleures caractéristiques électriques que pour les autres temps de dépôt, toutefois, ce résultat n'est pas représentatif car les rendements sont très dispersés (ce qui n'est pas le cas des autres cellules). Il est possible qu'avec un temps de dépôt de 10 minutes, l'épaisseur de NaF déposée présente d'importantes variations latérale d'épaisseur et donc de quantité de sodium incorporées dans le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

Avant de procéder à la campagne de croissance des couches à forte teneur en gallium et à haute température, nous avons effectué la croissance d'une couche de composition standard ($x = 0.35$) à haute température ($T = 650^\circ\text{C}$) et un temps de dépôt de NaF de 2 minutes. La figure 4.24 montre le pic de diffraction correspondant au plan (112) des couches obtenues à une température de 540°C et de 650°C .

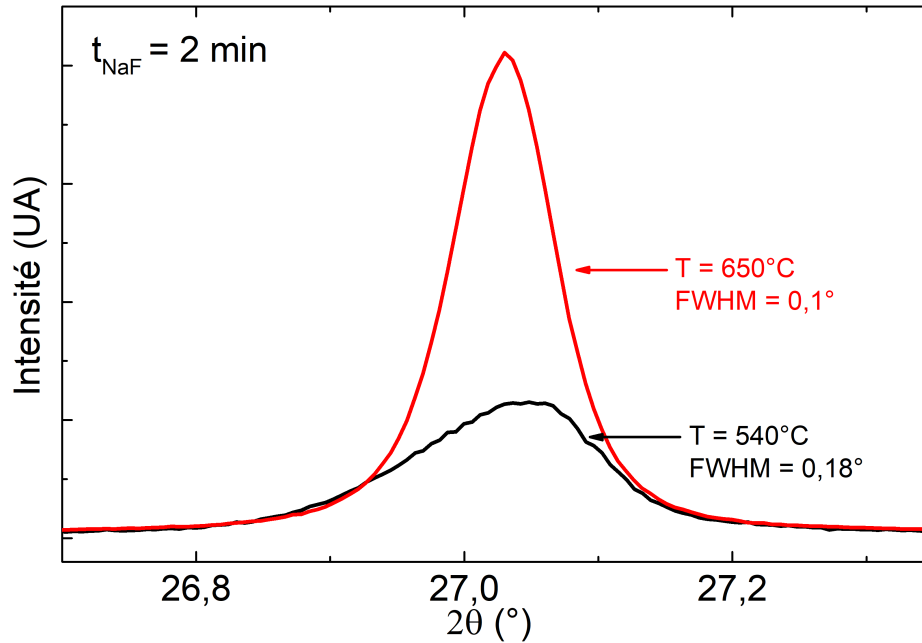


FIGURE 4.24 – Pics de diffraction (112) des cellules de composition $x = 0.35$ pour des températures de croissance de 540°C et de 650°C avec un temps de dépôt de NaF de 2 minutes.

Comme le montre la figure 4.24, le pic de diffraction de la couche obtenue à haute température est symétrique avec une largeur à mi-hauteur inférieure à celle obtenue à 540°C . Cette absence de structuration signifie que la couche ne contient pas de distribution spatiale de paramètres de maille en conséquence d'une diffusion des éléments exacerbée par l'augmentation de la température de croissance. De plus, la diminution de la largeur à mi-hauteur montre que la recristallisation et le mûrissement des grains sont plus efficaces, résultant en un accroissement de la taille des domaines cristallins. Par ailleurs, l'orientation préférentielle des cristallites selon le plan (112) parallèle au substrat est plus marquée. En effet, le rapport d'intensité des plans (112) et (220),(204) est 6 fois supérieur à celui observé pour une température de croissance de 540°C .

L'analyse des microstructures par microscopie à balayage électronique révèle une importante amélioration due à l'augmentation de la température de croissance. En effet, pour le même temps de dépôt de NaF (2 min), les grains constitutifs de la couche obtenue à 650°C sont semblables à ceux composant les couches à faibles taux de gallium obtenues sur SLG alors que ceux de la couche obtenue à 540°C sont comparables aux couches à fort taux de gallium comme le montre la figure 4.25.

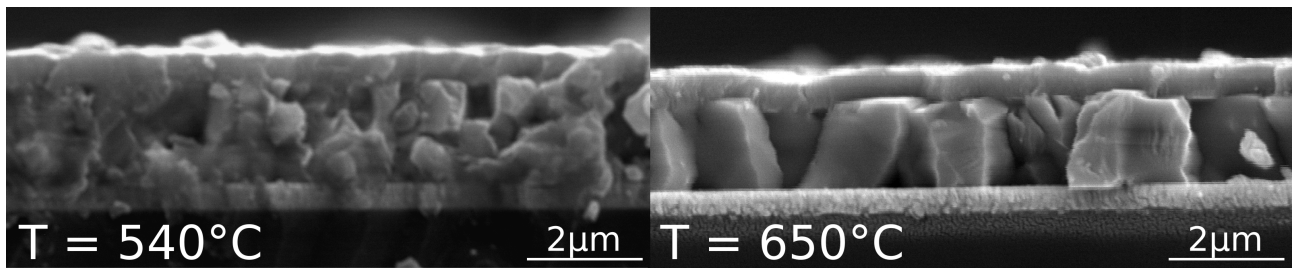


FIGURE 4.25 – Effets de la température de croissance sur les microstructures pour un temps de dépôt de NaF de 2 minutes.

A partir de la figure 4.25, nous pouvons constater l'effet de la température sur le mûrissement des grains. Nous savons que le sodium influence la distribution des éléments III au sein de la couche en empêchant partiellement leur diffusion. En effet, il a été reporté qu'en l'absence de sodium, le double gradient d'éléments III est moins prononcé. Ceci s'explique par une meilleure diffusion de ces éléments à travers la couche [79]. En revanche, nous disposons de moins d'informations concernant l'influence du sodium sur la diffusion du cuivre. Nous pouvons voir d'après les figures 4.22 et 4.25 la manière dont le sodium influence la microstructure des matériaux. Plus la quantité incorporée est importante et moins le mûrissement est efficace. De plus, les couches présentent la même inhomogénéité que celles observées sur les cellules à fort taux de gallium sur substrats de SLG avec des grains de taille inférieure en profondeur. La question de cette inhomogénéité selon l'axe de croissance en fonction du taux de gallium a été abordée au chapitre 3. À nouveau, nous constatons la même évolution mais cette fois-ci, cette dernière est fonction de la quantité de sodium et de la température de croissance. Se pourrait-il que la quantité de cuivre atteignant la profondeur de la couche soit influencée par la présence du sodium et que cette déficience laisse place à des ODC en profondeur ?

La figure 4.26 montre les courbes $J(V)$ ainsi que les spectres EQE et le tableau 4.6 rassemble les caractéristiques électriques des cellules.

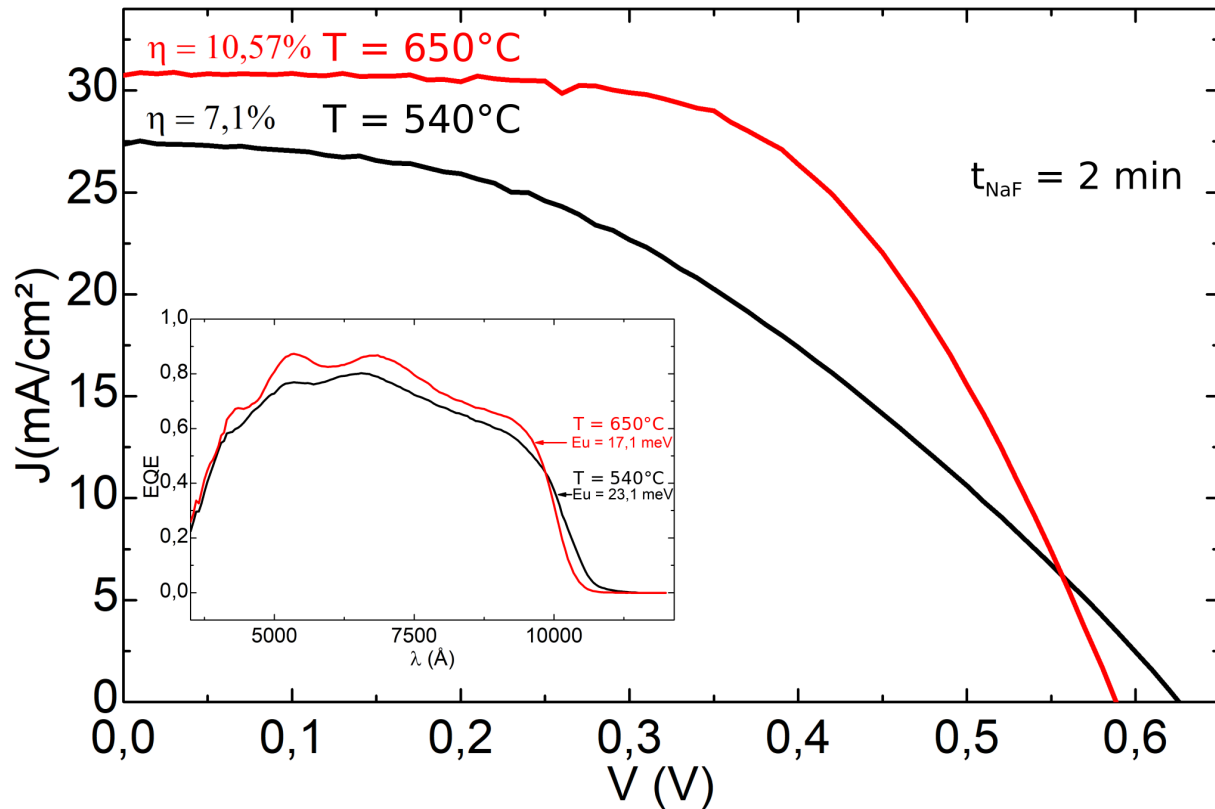


FIGURE 4.26 – Courbes $J(V)$ et spectres EQE des cellules pour un temps de dépôt de NaF de 2 minutes en fonction de la température de croissance.

Température étapes 2 et 3 (°C)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
540	27.35	626	41.46	7.1
650	30.75 (+11%)	588 (-6.5%)	58.44 (+17%)	10.57 (+3.5%)

TABLE 4.6 – Caractéristiques électriques des cellules avec dépôt de NaF de 2 min pour les températures de croissance $T = 540^\circ\text{C}$ et $T = 650^\circ\text{C}$.

À partir de la figure 4.26, nous pouvons voir que l'élévation de la température de croissance de 540°C à 650°C s'accompagne d'une amélioration des caractéristiques électriques. En effet, le J_{SC} et le FF de la cellule obtenue à haute température sont nettement supérieurs à ceux de la cellule obtenue à 540°C . Le spectre EQE des cellules montre une amélioration de collection des porteurs sur toute la gamme de longueur d'onde et une diminution de l'énergie d'Urbach de près de 26%. L'augmentation de la température conduit donc à une amélioration de la microstructure mais également de la qualité cristalline se traduisant par une diminution de la densité de centres de recombinaison et de fluctuations locales de composition. Pour ces raisons, le libre parcours moyen des porteurs minoritaires est augmenté ce qui se traduit par une amélioration du J_{SC} et du FF. Par ailleurs, la légère diminution du V_{OC} pourrait s'expliquer par l'absence de quasi-champ électrique occasionné par le double gradient d'éléments III.

Nous avons ensuite procédé à la campagne de croissance des couches de composition $x = 0.7$ à haute température. Pour cette campagne de croissance, l'incorporation de sodium est effectuée de la même manière que pour la campagne de croissance précédente avec des durée de dépôt de 1, 2, 5 et 10 minutes. Les couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pour lesquelles la durée de dépôt de NaF excède 2 minutes ont partiellement délaminiées. Les cellules qui ont pu être caractérisées pour des temps de dépôt de NaF de 5 et 10 minutes sont court-circuitées. Par ailleurs, les cellules obtenues pour des temps de dépôt de 1 et 2 minutes présentent une forte rugosité repérée à l'échelle macroscopique par un important dépôt de CdS sur les bords des wafers. La figure 4.27 montre la cellule obtenue pour un temps de dépôt de NaF de 1 minute ainsi que la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à l'issue de la croissance pour un temps de dépôt de NaF de 10 minutes et la figure 4.28 montre les pics de diffraction correspondant au plan (112) mesurés en haute résolution. Compte tenu des différences d'intensités diffractées, le tracé est semi-logarithmique.

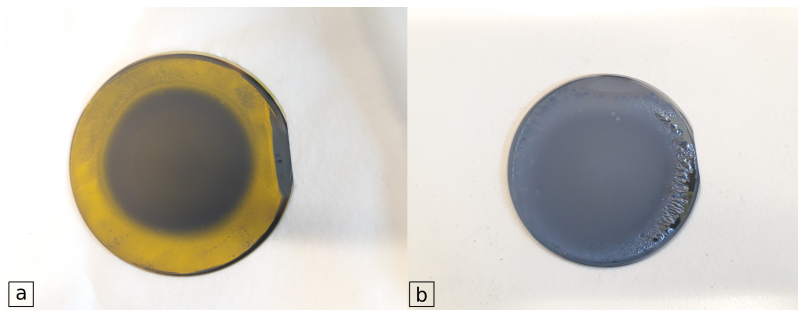


FIGURE 4.27 – Photographies a) de la cellule obtenue pour un temps de dépôt de NaF de 1 minute b) de la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à l'issue de la croissance pour un temps de dépôt de NaF de 10 minutes.

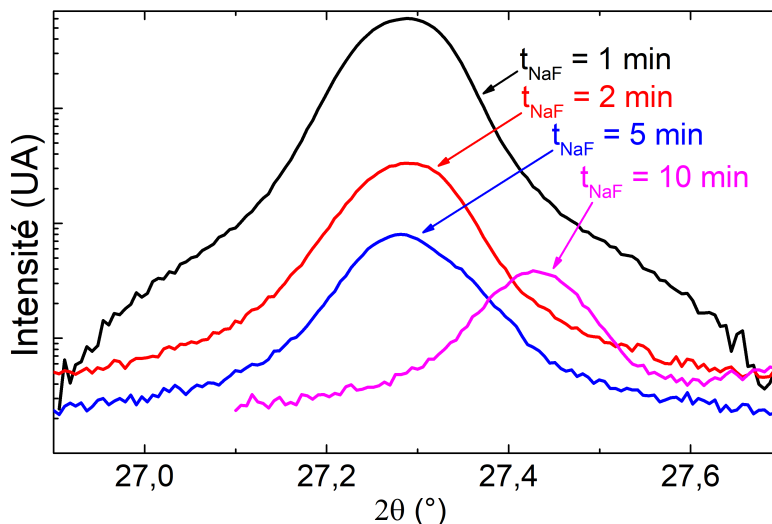


FIGURE 4.28 – Pics de diffraction (112) des couches de composition $x = 0.65$ obtenues pour une température de croissance de 650°C avec incorporation de sodium. Les pics sont tracés en échelle semi-logarithmique.

Comme le montre la figure 4.28, les pics de diffraction sont alignés pour les couches dont les temps de dépôt de NaF sont de 1, 2 et 5 minutes avec un paramètre de maille correspondant à une composition de $x = 0.65$. Le pic de diffraction de la couche ayant eu un temps de dépôt de NaF de 10 minutes est décalé vers les plus grands angles. Deux phénomènes peuvent expliquer ce décalage. Soit la couche est déficiente en cuivre, soit les contraintes résiduelles exercées sur la couche provoquent une diminution du paramètre de maille. Ces pics sont symétriques ce qui signifie une absence de distribution de composition à travers l'épaisseur de la couche. L'intensité du pic (112) décroît avec une quantité de sodium croissante. Contrairement à la campagne de croissance précédente, plus la quantité de sodium incorporée est importante et moins il y a de plans d'orientation (112) parallèles au substrat. Ce constat montre un changement du mécanisme de croissance. Sur le diagramme de phase présenté chapitre 2, nous avons vu que pour un taux de gallium supérieur à 60%, le système cristallin se formant lors de l'étape 1 est de type sphalérite alors que pour une teneur en gallium inférieure, il est hexagonal. Il se peut donc que les changements observés entre ces deux campagnes de croissance s'expliquent par la différence de systèmes cristallins formés lors de la première étape. La figure 4.29 montre les rapports d'intensité des plans (112) et (220),(204) tracés en échelle semi-logarithmique ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction correspondants au plan (112).

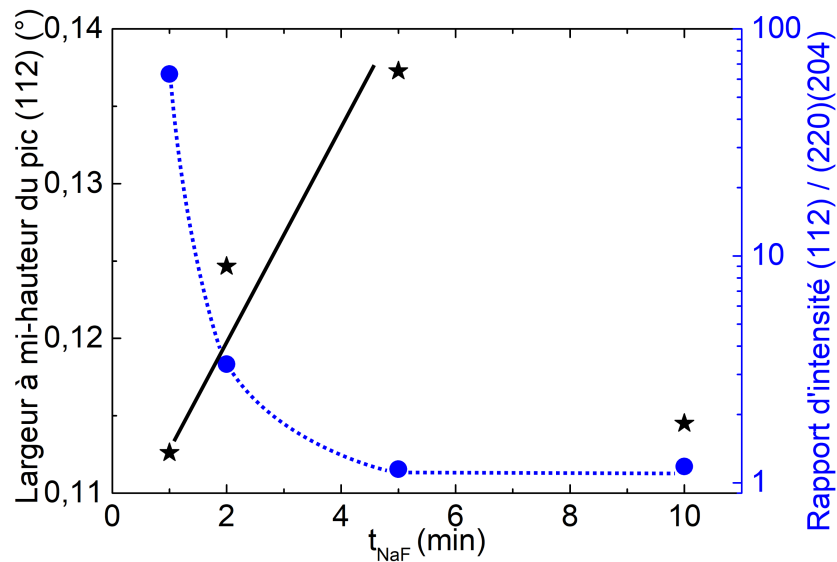


FIGURE 4.29 – Largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction correspondants aux plans (112) et rapports d'intensité des plans (112) et (220),(204). Les lignes servent de guide pour les yeux.

Comme le montre la figure 4.29, le rapport d'intensité des pics (112) et (220),(204) chute fortement avec une quantité de sodium croissante. La largeur à mi-hauteur du pic (112) augmente comme pour la campagne de croissance précédente sauf pour la couche dont le temps de dépôt de NaF est de 10 minutes. Pour cette couche, il est possible que la délaminait ait entraîné une relaxation des contraintes et que par conséquent, celles-ci deviennent homogènes diminuant de fait la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

La figure 4.30 montre les microstructures des couches issues de cette campagne.

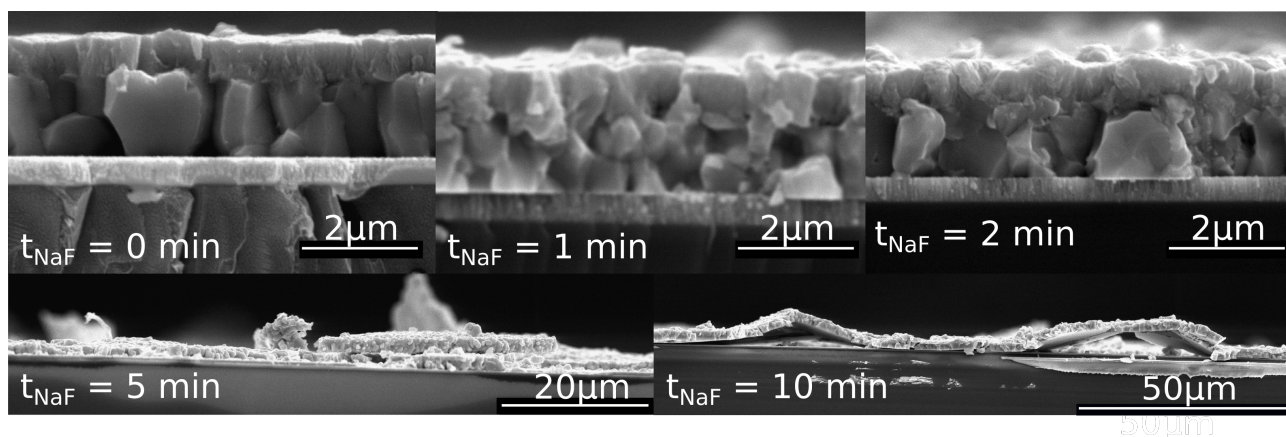


FIGURE 4.30 – Évolution de la microstructure des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($x = 0.65$, $T = 650^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.

Une fois de plus, l'ajout de sodium provoque une diminution de la taille des grains comme le montre la figure 4.30. Cette réduction est importante dès l'ajout d'une petite quantité ($t_{\text{NaF}} = 1$ minute), toutefois, il n'y a pas d'évolution significative entre des temps de dépôt de 1 minute et 2 minutes. En revanche pour des temps supérieurs, les contraintes internes provoquent des délaminations. Sur cette figure, nous pouvons également constater la forte rugosité de surface impliquée par le dépôt de sodium avant la croissance.

La figure 4.31 montre les courbes $J(V)$ et le tableau 4.7 rassemble les caractéristiques électriques des cellules fonctionnelles.

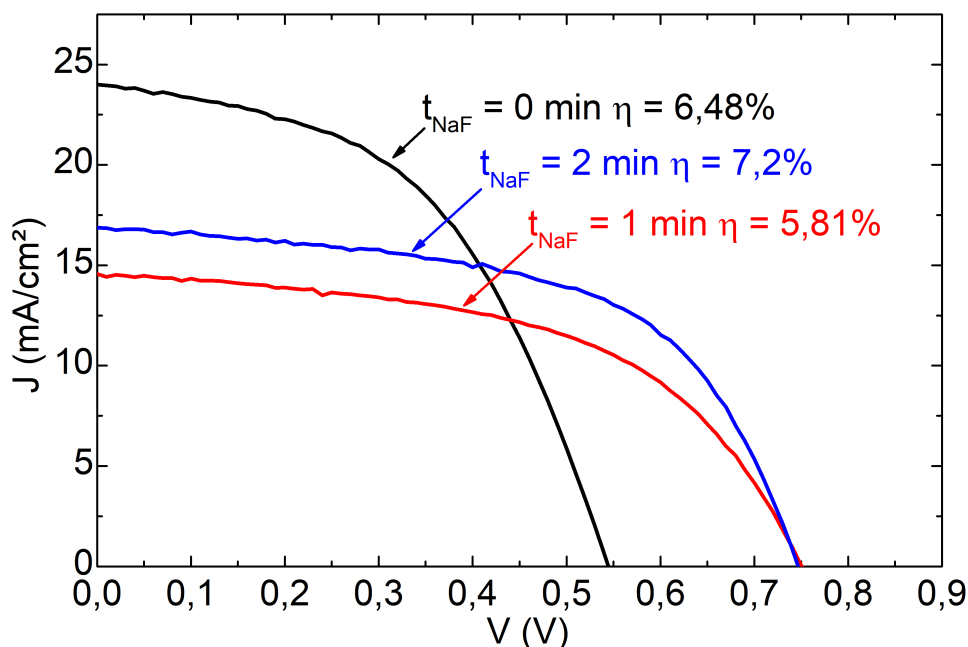


FIGURE 4.31 – Courbes $J(V)$ de la série ($x = 0.65$, $T = 650^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.

t_{NaF} (min)	JSC (mA/cm^2)	VOC (mV)	FF (%)	η (%)
0	24	545	49.58	6.48
1	14.57 (-39.3%)	751 (+37.8%)	53.12 (+7.1%)	5.81 (-10.3%)
2	16.87 (-29.7%)	747 (+37.1%)	57.11 (+15.2%)	7.2 (+11.1%)

TABLE 4.7 – Caractéristiques électriques de la série ($x = 0.65$ $T = 650^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.

Comme pour la campagne de croissance précédente, l'ajout de sodium se traduit par une augmentation du V_{OC} , toutefois, dans ces conditions ($x = 0.65$ et $T = 650^\circ\text{C}$), le FF est également amélioré. L'augmentation de V_{OC} est plus spectaculaire que pour les conditions de croissance de la campagne précédente ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) avec un gain de plus de 37%. Cet effet n'évolue pas avec la quantité de sodium sur le domaine d'étude considéré contrairement au FF. Dans ce cas, il est possible que la quantité de sodium incorporée pour une minute de dépôt de NaF soit suffisante pour saturer l'ensemble des défauts. Ainsi, l'effet sur la tension en circuit ouvert n'évolue plus. Ces améliorations sont malheureusement accompagnées d'une diminution importante du J_{SC} probablement liée à la microstructure des matériaux dont la densité de joints de grains augmente considérablement.

4.2.3 Diffusion du cuivre en présence de sodium

Des différences majeures ont été observées entre ces deux campagnes de croissance. En effet, l'incorporation de sodium induit une orientation préférentielle de croissance selon le plan (112) pour les couches de composition $x = 0.35$ et une température de croissance de 540°C alors que pour $x = 0.65$ et $T = 650^\circ\text{C}$ la tendance est inversée. Cette différence dénote un changement du mécanisme de croissance pouvant être lié à la différence de systèmes cristallins formés lors de la première étape (Hexagonal pour $x = 0.35$ et Sphalérite pour $x = 0.65$). De plus, les couches de composition $x = 0.65$ présentent une forte rugosité pour de faibles temps de dépôt de NaF (1 et 2 minutes) et des délaminations partielles pour des durées plus importantes (5 et 10 minutes). Il se peut, dans ce cas, que la température de croissance de 110°C supérieure soit impliquée. Toutefois, un fait commun aux deux campagnes de croissance a été relevé. En effet, comme le montre la figure 4.32, il y a une corrélation entre la quantité de sodium déposée et le temps de transition. Le flux de cuivre ayant été inchangé, cela signifie que la quantité de cuivre nécessaire pour atteindre la stoechiométrie diffère en fonction de la quantité de sodium incorporée.

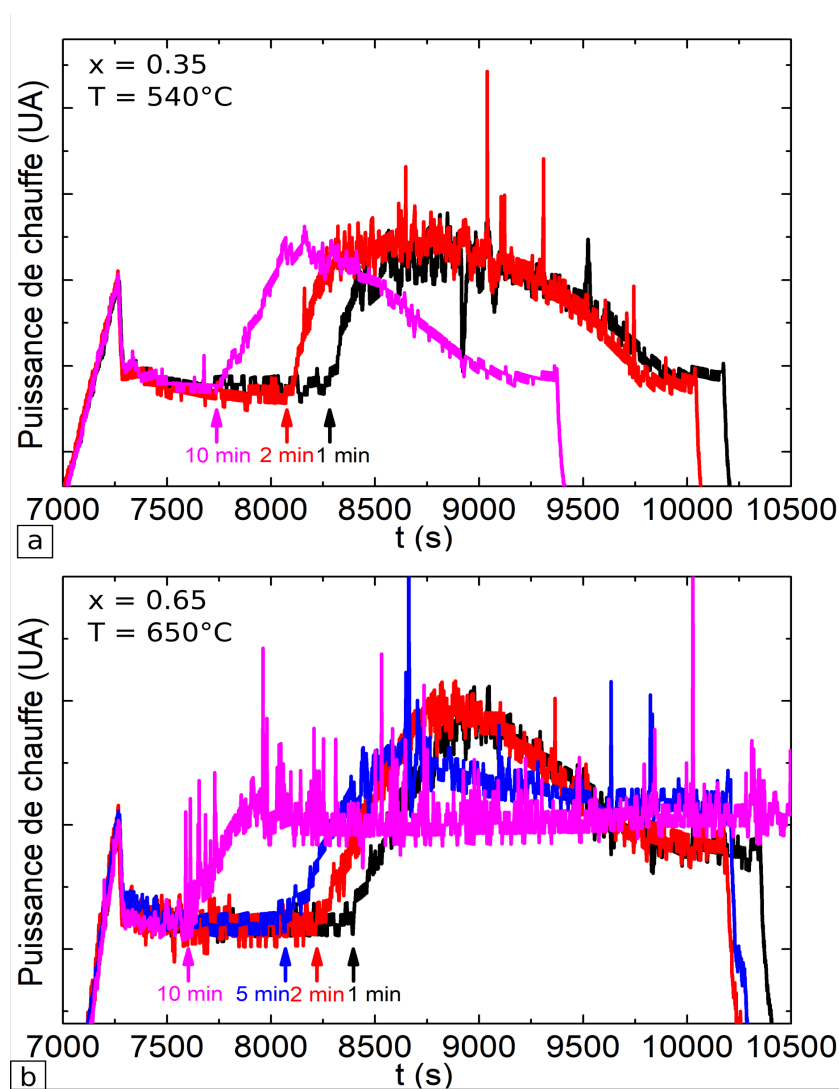


FIGURE 4.32 – Courbes de puissance de chauffe du substrat a) $x = 0.35$ $T = 540^\circ\text{C}$ b) $x = 0.65$ $T = 650^\circ\text{C}$

D'après la figure 4.32, nous pouvons voir qu'une augmentation de la quantité de sodium provoque une diminution du temps de transition. À première vue, nous pourrions penser qu'en présence de sodium, la quantité de cuivre nécessaire pour atteindre la stoechiométrie est diminuée. Nous pourrions alors penser que le sodium s'insère dans les sites vacants du cuivre avant que celui-ci ne diffuse dans les mailles et qu'une fois ceux-ci occupés, l'apport de cuivre n'est plus nécessaire. Cependant, compte tenu des différences de temps observées, cette hypothèse est peu probable. Nous savons que la solubilité du sodium dans le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est limitée [140] et par conséquent, il est impossible que de telles quantités occupent les lacunes de cuivre avant qu'une démixtion ne se produise. En effet, les écarts de temps de transition relevés pour les différentes quantités de NaF déposées sont tels qu'il est impossible que le sodium puisse occuper une si grande proportion des sites vacants. La figure 4.33 montre le temps de transition en fonction de la quantité de NaF déposée avant la croissance.

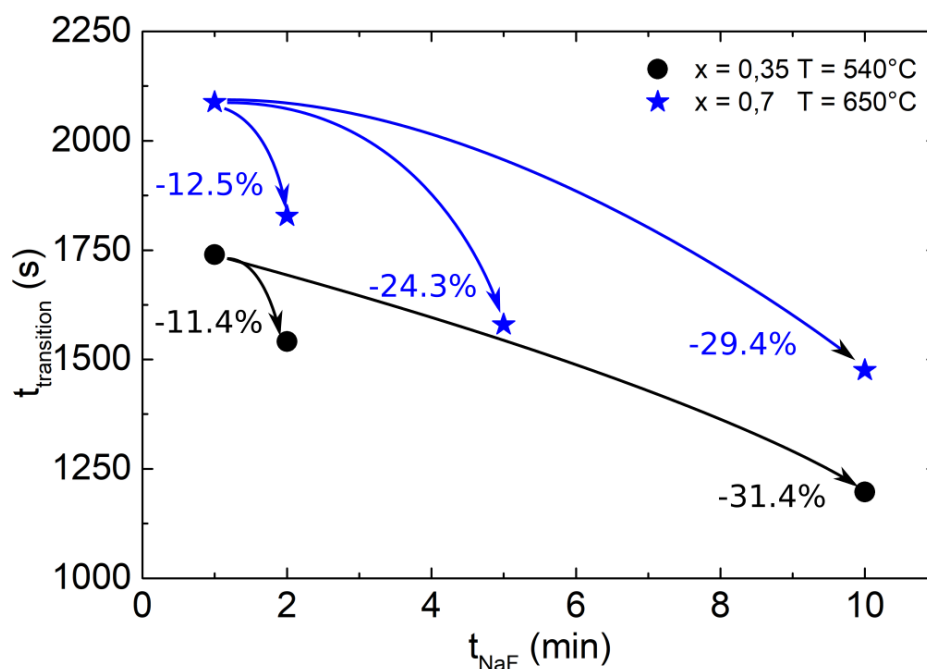


FIGURE 4.33 – Temps d'atteinte de la stoechiométrie en cuivre en fonction du temps de dépôt de NaF.

D'après les figures 4.32 et 4.33, une autre explication est plausible. Il est vraisemblable que le sodium puisse influencer la diffusion du cuivre en plus de son effet sur les éléments III. En effet, les mesures de diffraction des rayons X présentées figure 4.21 et figure 4.28 montrent qu'à première vue toutes les couches obtenues sont stoechiométriques en cuivre sauf la couche ($x = 0.65$, $T = 650^\circ\text{C}$, $t_{\text{NaF}} = 10$ minutes) qui en est déficiente compte tenu de la durée d'étape 3 et du décalage vers les plus grands angles du pic de diffraction des rayons X. Toutefois, nous avons également constaté à partir des figures 4.20 et 4.29 que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction augmente avec la quantité de sodium déposée. De plus, les pics correspondant à la série ($x = 0.35$ et $T = 540^\circ\text{C}$) sont structurés avec une forte composante aux grands angles. Cette structuration résultant d'une distribution du paramètre de maille à travers l'épaisseur de la couche pourrait aussi bien résulter d'une variation de composition en éléments III que d'une variation du pourcentage de cuivre. En effet, Albin et al. [3] ont montré que le taux de cuivre influence le paramètre de maille. Dans leur

travail, deux séries de couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pour des taux de gallium variant de $x = 0$ à $x = 1$ avec pour l'une un taux de cuivre proche de la stoechiométrie et pour l'autre un taux de cuivre de 19% sont caractérisées par diffraction des rayons X. Leurs résultats montrent que la différence de distances interréticulaires conduit à un décalage de 2θ de 0.1° vers les grands angles lorsque les couches contiennent 6% de cuivre en moins (24% de cuivre en relatif). Or, compte tenu des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction des couches ayant bénéficié d'une incorporation de sodium, il est parfaitement possible que celles-ci soient dues à la déficience en cuivre observée figure 4.33. Cette largeur peut être influencée par d'autres facteurs tels que la taille des cristallites et la distribution d'éléments III, mais nous ne pouvons pas exclure que cette augmentation soit liée à une distribution du taux de cuivre à travers la couche.

En effet, comme nous l'avons vu chapitre 3, les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction des couches obtenues par le procédé 1-étape sur verre dans les mêmes conditions de croissance ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) sont de l'ordre de 0.1° . Notons que pour ces couches, la taille des grains est comparable si ce n'est inférieure à celle des grains constitutifs des couches ayant bénéficiées d'une incorporation de sodium. Par conséquent, la taille des cristallites ne devrait pas beaucoup influencer la différence de largeur à mi-hauteur observée entre les couches obtenues sur saphir et celles obtenues sur SLG. Lorsque nous analysons les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction de la série ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) nous constatons qu'elles sont nettement supérieures. De plus, le maximum d'intensité des pics de diffraction de cette série se décale vers les plus grands angles avec un taux de sodium croissant. Le tableau 4.8 rassemble les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction (112) de la série ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$), la différence de largeurs à mi-hauteur entre ces couches et celles obtenues sur verre dans les mêmes conditions ainsi que la position du maximum d'intensité diffractée.

t_{NaF} (min)	FWHM ($^\circ$)	Δ FWHM avec SLG ($^\circ$)	Maximum d'intensité 2θ ($^\circ$)
1	0.15	+ 0.05	27.01
2	0.18	+ 0.08	27.05
10	0.2	+ 0.1	27.06

TABLE 4.8 – Largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction correspondants au plan (112) de la série ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$), différences de largeurs à mi-hauteur avec les couches obtenues sur SLG par le procédé 1-étape dans les mêmes conditions de croissance et positions angulaires du maximum d'intensité diffractée.

Il a été reporté que la teneur en cuivre des joints de grains variait en fonction du taux de gallium du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [70]. Pour des cellules contenant de faibles quantités de gallium, les joints de grains sont déplétés en cuivre alors que pour des cellules à forte teneur en gallium, ces derniers sont riches en cuivre. Il est bien connu que les joints de grain servent de canaux préférentiels de diffusion. À partir de ce constat et des différences de temps de transition entre les deux compositions présentées figures 4.32 et 4.33, nous pouvons voir que l'insertion du cuivre au sein des mailles est moins aisée pour des cellules à fort taux de gallium. Ainsi, le temps de transition de ces couches est augmenté. Cette différence pourrait s'expliquer par les réseaux cristallins formés lors de la première étape et de par le paramètre de maille correspondant. En effet, comme nous l'avons vu chapitre 2, le réseau formé lors de la première étape est hexagonal pour des cellules de composition $x < 0.6$ alors qu'il est de type sphalérite pour $x > 0.6$. Le système sphalérite étant plus compact et le paramètre de maille étant inférieur à celui du système hexagonal, le cuivre aurait plus de facilité à s'insérer dans les mailles pour $x < 0.6$. Il en résulterait une moindre quantité accumulée aux joints de grains et

une transition atteinte plus rapidement en comparaison des couches de composition $x > 0.6$. Pour de telles couches, le cuivre ne s'insère peut être pas complètement dans les mailles résultant en une accumulation aux joints de grains. Ainsi, pour $x > 0.6$, il se pourrait que les couches atomiques situées en profondeur du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ soient déficientes en cuivre.

Nous savons depuis les cartographies APT du sodium que ce dernier s'accumule en grande quantité aux joints de grain [17, 23]. Par ailleurs, nous savons également que sa présence cause une déplétion en cuivre [100]. Lorsqu'il est présent avant le début de l'étape 2, il entrave donc les canaux de diffusion du cuivre. Cet effet est dépendant de la quantité de sodium incorporée dans la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Pour de petites quantités de sodium déposées, les canaux de diffusion seraient partiellement occupés. Toutefois, cet effet est extrêmement sensible à la quantité de sodium comme le montre la dépendance exponentielle présentée figure 4.33. Pour de grandes quantités de sodium, ceci résulterait en une accumulation de cuivre en surface et à la formation de Cu_2Se avant même que le matériau n'ait atteint la stoechiométrie. Ainsi, ce que nous observons comme étant la transition ne serait en fait qu'un artefact causé par un effet cinétique.

À partir des courbes de puissance présentées figure 4.32a ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$), nous pouvons voir que le niveau de puissance maximale atteint pour les trois échantillons est le même. Contrairement à cela, nous constatons à partir de la figure 4.32b ($x = 0.65$, $T = 650^\circ\text{C}$) que le niveau maximal de puissance diminue avec une quantité croissante de sodium déposée. Comme il a été mentionné chapitre 2, la puissance nécessaire pour maintenir le substrat à la température de consigne est directement proportionnelle à la quantité de Cu_2Se formée. Par conséquent, dans le cas $x = 0.35$, la quantité de Cu_2Se formée est sensiblement égale pour les trois échantillons. En revanche, pour $x = 0.65$, la quantité de Cu_2Se formée diminue avec un temps de dépôt de sodium croissant. Ce phénomène peut s'expliquer de la manière suivante. Pour $x = 0.65$, et de faibles quantités de sodium déposées, les canaux de diffusion sont partiellement occupés. Néanmoins, le cuivre s'insère dans les mailles et le matériau est stoechiométrique lors de l'atteinte de la transition aboutissant à la quantité maximale de Cu_2Se formée. Pour les couches ayant des temps de dépôt de sodium plus importants (5, 10 minutes), le Cu_2Se commence sa formation en surface avant même que le matériau n'ait atteint la stoechiométrie. Ainsi, une partie du cuivre continue néanmoins à diffuser vers le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ parallèlement à la formation du Cu_2Se aboutissant à un régime stationnaire sur la période considérée. Ceci a pour effet de stabiliser la courbe de puissance à un niveau plus bas indiquant une moindre quantité de Cu_2Se .

Nous pouvons constater que la diminution de puissance occasionnée par la consommation du Cu_2Se due à l'apport d'éléments III et de sélénium ayant lieu lors de l'étape 3 se produit plus rapidement avec des quantités de sodium croissantes. Cela pourrait être expliqué par la moindre quantité de Cu_2Se formée lors de l'enrichissement en cuivre. En effet, ce résultat pourrait correspondre aux différences de quantités de cuivre accumulées aux joints de grains. Plus la quantité de sodium incorporée est importante, moins il y a de cuivre aux joints de grains et plus ce dernier est consommé rapidement par l'apport des éléments ayant lieu lors de l'étape 3. Nous constatons également que dans le cas $x = 0.65$ et pour des durée de dépôt de NaF de 5 et 10 minutes, la baisse de puissance est moins abrupte et qu'en fin de croissance le niveau de puissance est plus élevé que dans les cas où 1 et 2 minutes de sodium sont déposées. Dans ce cas, il se peut que la diffusion du cuivre soit si difficile qu'une partie de Cu_2Se ne puisse plus diffuser dans le matériau. L'apport des éléments consomme alors la partie du Cu_2Se accessible principalement située en surface avant que la quantité restante, située un peu plus en profondeur ne devienne inaccessible avec une impossibilité de diffuser. Notons que ces cellules sont court circuitées ce qui pourrait résulter de la présence d'une quantité résiduelle de Cu_2Se .

Par conséquent, nous pensons que le sodium influence négativement la diffusion du cuivre en

occupant ses canaux de diffusion qui seraient les joints de grains. Cet effet conduirait à une baisse de l'efficacité de la diffusion du cuivre en profondeur. Ainsi, la phase liquide de Cu_2Se n'atteindrait que partiellement les couches atomiques situées en profondeur résultant en un moindre mûrissement et donc des grains de taille inférieure. Pour les couches obtenues sur substrat de SLG et ayant un taux de gallium supérieur à 60%, cet effet pourrait être critique conduisant à une mauvaise recristallisation et pourrait également expliquer la diminution de l'étendue du double gradient d'éléments III présentée dans le chapitre précédent. Ces éléments montrent la nécessité d'augmenter la température de croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à fort taux de gallium.

4.3 Conclusion

Afin d'améliorer les cellules photovoltaïques à grand gap, nous pensons qu'une augmentation de la température de croissance est nécessaire. Pour procéder à cette augmentation, un substrat adapté doit être trouvé. Nous avons vu dans ce chapitre que le coefficient de dilatation thermique du substrat était critique. Un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ peut causer des délaminations occasionnées par les contraintes internes exercées lors du refroidissement post-croissance. Avec son coefficient de dilatation adapté, le saphir semble être un bon candidat à la croissance du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à haute température. En effet, l'expérience a montré que le système Saphir/Mo/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pouvait supporter des températures de croissance allant jusqu'à 660°C sans que cela ne cause de problèmes de contraintes internes.

Nous avons alors effectué une campagne de croissance sur ce substrat pour une composition $x = 0.65$ à hautes températures afin d'étudier l'effet de la température sur la croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à forte teneur en gallium. Nous avons vu que l'augmentation de la température de croissance avait pour effet d'augmenter la taille des domaines cristallins et des grains tout en améliorant la qualité cristalline du matériau. Toutefois, le saphir ne contenant pas de sodium, ces résultats n'ont pas été accompagnés d'une amélioration des caractéristiques électriques. Afin de remédier à ce manque de sodium, l'incorporation de ce dernier a été étudiée à travers deux campagnes de croissance. Pour ces campagnes, la méthode d'incorporation choisie a été le dépôt d'une couche de précurseur de NaF pur à 99.995% avant la croissance. Pour la première nous avons étudié l'incorporation dans des conditions standard ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) alors que pour la seconde nous nous sommes placés dans les conditions de croissance visées ($x = 0.65$, $T = 650^\circ\text{C}$). Nous avons observé, dans les deux cas, que la présence de sodium lors de la croissance influençait fortement la microstructure des matériaux en provoquant une diminution de la taille des cristallites et des grains. Aussi, une augmentation du dopage résiduel a été constatée, se traduisant par une augmentation du V_{OC} . L'orientation préférentielle des cristallites lors de la croissance varie avec la quantité de sodium donnant une augmentation linéaire des plans de croissance (112) dans le cas ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) et une augmentation exponentielle des plans (220) et (204) pour ($x = 0.65$, $T = 650^\circ\text{C}$). Ceci dénote un changement dans le mécanisme de croissance pouvant être attribué aux systèmes cristallins formés lors de l'étape 1 (hexagonal dans le premier cas et sphalérite dans le second).

Nous avons également établi une corrélation entre le temps de transition résultant de l'atteinte de la stoechiométrie en cuivre et la quantité de sodium déposée. Avec une quantité de sodium croissante, le temps de transition diminue. Nous nous sommes alors questionnés sur la différence de quantité de cuivre incorporée dans les couches avant l'atteinte de la stoechiométrie. Nous avons alors élaboré une interprétation selon laquelle, le sodium diminue la diffusion du cuivre à travers la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en occupant ses canaux de diffusion que sont les joints de grains.

Selon ce modèle, la diffusion du cuivre serait influencée par la présence de sodium dans le cristal lors de la seconde étape. En effet, le cuivre emprunte les joints de grains comme canaux de diffusion préférentiels avant de s'insérer dans les mailles constitutives des cristallites. Aussi, nous savons que le sodium s'accumule en grande quantité aux joints de grains causant une déplétion en cuivre. Par conséquent, la présence de sodium aux joints de grain inhibe partiellement la diffusion du cuivre ce qui résulte en une mauvaise diffusion de ce dernier vers la profondeur du matériau. Ceci expliquerait l'inhomogénéité de microstructure observée pour les cellule à fort taux de gallium et l'évolution du double gradient d'éléments III présentée au chapitre 3. La profondeur du matériau ne bénéficie pas ou peu de la phase liquide de Cu_2Se .

Nous pensons que pour éviter ces problèmes de diffusion du cuivre, la méthode d'incorporation

la plus efficace est le PDT. Ainsi, nous avons effectué une croissance pour une composition de $x = 0.65$ à une température de croissance de 650°C et un temps de dépôt de NaF de 1 minute. Malheureusement, une partie de la couche s'est dissoute dans le bain de CBD. Néanmoins des cellules ont pu être caractérisées. Les techniques de caractérisation montrent une nette augmentation de la taille des cristallites et une amélioration de la microstructure comme on peut le voir sur la figure 4.34. Les caractéristiques $J(V)$ rassemblées tableau 4.9 montrent également une amélioration due principalement au J_{SC} , signifiant que la couche comporte moins de centres de recombinaison et est donc de meilleure qualité cristalline.

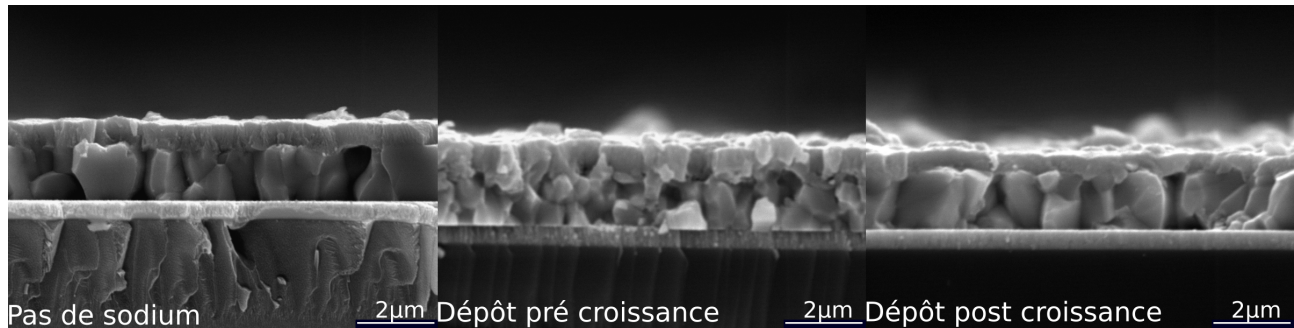


FIGURE 4.34 – Microstructures des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en fonction de la méthode d'incorporation de sodium.

Incorporation de sodium	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
Sans sodium	24	545	49.58	6.48
pré-croissance	14.57	751	53.12	5.81
PDT	20.76	760	43.92	6.93

TABLE 4.9 – Comparaison des caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In}_{0.35},\text{Ga}_{0.65})\text{Se}_2$ pour une température de croissance de 650°C .

Nous aurions aimé pouvoir optimiser la méthode d'incorporation du sodium par PDT pour des croissance de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à forte teneur en gallium et pour des hautes températures de croissance. Malheureusement, compte tenu du contexte exceptionnel de cette année 2020, nous avons manqué de temps pour effectuer les expériences qui auraient permis d'améliorer l'incorporation du sodium et donc des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à grand gap.

Chapitre 5

Conclusion générale et perspectives

Le travail expérimental effectué dans le cadre de cette thèse a permis d'identifier un facteur, la température de croissance, pouvant contribuer à la chute des rendements observée sur les cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à grand gap. Nous avons vu que lorsque la teneur en gallium excède 35% des éléments III, la qualité du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ se dégrade. En effet, à travers les deux campagnes de croissance menées sur substrat de SLG nous avons pu constater qu'au-delà de cette composition, la taille des domaines cristallins et des grains diminuait progressivement. Par ailleurs, nous avons également vu, à l'aide de notre modélisation du pic de diffraction des rayons X correspondant au plan (112) que l'étendue et l'amplitude du double gradient d'éléments III diminuait. Aussi, conformément aux résultats présentés dans la littérature, la chute des rendements de nos cellules s'explique par une stagnation de la tension en circuit ouvert et une baisse du facteur de remplissage. Les analyses EQE nous ont montré une diminution progressive de l'efficacité de collection des porteurs ainsi qu'une augmentation de l'énergie d'Urbach et la photoluminescence a mis en exergue des énergies de transition électronique de plus en plus faibles démonstratives d'une augmentation de la densité de défauts profonds au sein des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

Nous avons alors pensé qu'à l'instar d'autres semi-conducteur tels que AlGaAs, une augmentation de la température de croissance était nécessaire en vue d'améliorer les couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à fort taux de gallium. Deux raisons nous ont ammené à ce constat. D'une part, de par leur différence de configuration électronique, le gallium est plus fortement lié au réseau cristallin que l'indium. Ainsi, lorsque le taux de gallium augmente, il est nécessaire de fournir une énergie thermique plus importante afin d'obtenir une diffusion équivalente. D'autre part, lorsque le taux de gallium excède 60% des éléments III, le réseau formé lors de la première étape est de type sphalérite alors qu'il est hexagonal pour des taux inférieurs. De par sa compacité supérieure et son paramètre de maille inférieur, le système sphalérite ajoute une difficulté supplémentaire pour la diffusion des éléments au sein des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Compte tenu de la spécificité du procédé 3-étapes, au cours duquel le cuivre est ajouté après la formation de ces réseaux, ce dernier utilise préférentiellement les joints de grains comme canaux de diffusion à partir desquels il s'insère dans les mailles pour opérer la recristallisation. Ainsi, à température de croissance égale, son insertion dans les couches de composition $x > 0.6$ est moins efficace que pour des couches de compositions $x < 0.6$. Cet effet est d'autant plus marqué lorsque du sodium est présent pendant la croissance d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. La solubilité du sodium dans le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ étant limitée, ce dernier migre principalement aux joints de grains occupant donc partiellement les canaux de diffusion du cuivre. Par conséquent, le cuivre a des difficultés pour diffuser dans le matériau provoquant de fait une disparité de concentration qui pourrait éventuellement conduire à la présence d'ODC au contact du molybdène. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, cet effet est extrêmement sensible

à la quantité de sodium contenue dans la couche. Ce phénomène pourrait être responsable d'une mauvaise recristallisation en profondeur entraînant des inhomogénéités de microstructures telles que celles observées sur nos couches pour $x > 0.47$ avec des grains de taille nettement inférieure en profondeur. Ceci pourrait contribuer à une augmentation de la densité de centres de recombinaison ainsi qu'à la diminution de l'étendue du double gradient d'éléments III pour les cellules à fort taux de gallium. Afin de confirmer cette hypothèse des analyses supplémentaires sont nécessaires. Il serait, par exemple, intéressant d'établir des profils SIMS du cuivre et des éléments III des couches à fort taux de gallium. Ainsi, une élévation de la température de croissance pourrait permettre de régler ces problèmes de diffusion en fournissant aux atomes l'énergie nécessaire à leur équirépartition.

Afin de procéder à la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 à haute température, il a été nécessaire de changer de substrat. En effet, le SLG possède une température de transition vitreuse de 600°C au-delà de laquelle il perd sa tenue mécanique. Ainsi, nous avons sélectionné le saphir ayant un coefficient de dilatation thermique adapté à celui du Cu(In,Ga)Se_2 . Les expériences ont montré que le système Saphir/Mo/ Cu(In,Ga)Se_2 pouvait supporter des températures de croissance allant jusqu'à 660°C sans que cela ne cause de problèmes de contraintes internes. Nous avons alors observé une amélioration des propriétés structurales des couches à fort taux de gallium avec l'élévation de la température de croissance. En effet, la caractérisation des cellules a montré une nette augmentation de la taille des domaines cristallins et des grains. De plus, nous avons vu que la conversion des photons de basse énergie était améliorée et nous avons constaté une diminution de l'énergie d'Urbach synonyme d'une amélioration de la qualité cristalline du matériau. Toutefois, le substrat ne contenant pas de sodium, nous n'avons pas observé d'amélioration des caractéristiques électriques et il a été nécessaire de l'incorporer à partir d'un précurseur, le NaF.

Nous avons alors étudié l'effet du sodium sur la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 à travers deux campagnes de croissance. La première, dans des conditions standard et la seconde pour des couches riches en gallium et à haute température. Nous avons alors pu constater que dans les deux cas, le sodium influence fortement la microstructure des matériaux provoquant une nette diminution de la taille des cristallites et des grains et une diminution du temps de transition. Nous avons relié ces phénomènes à une mauvaise diffusion du cuivre ce qui nous a permis de déduire le raisonnement évoqué plus haut. Ainsi, pour ces raisons, nous pensons que la meilleure méthode d'incorporation du sodium est le PDT. Cependant, afin de conserver les bénéfices liés au double gradient d'éléments III, qui disparaît en l'absence de sodium lors de la croissance, nous pensons qu'il sera nécessaire d'effectuer un gradient en ajustant les flux d'éléments III lors des étapes 1 et 3. Ainsi, en élevant la température de croissance du Cu(In,Ga)Se_2 , en optimisant la quantité de sodium incorporée ainsi que les doubles gradients d'éléments III via un ajustement progressif des flux, nous pensons que l'efficacité des cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 à grand gap peut être améliorée et que ce matériau peut être un absorbeur de choix pour des cellules photovoltaïques tandem ou des cellules multijonctions.

Bibliographie

- [1] D. Abou-Ras, R. Caballero, C. A. Kaufmann, M. Nichterwitz, K. Sakurai, S. Schorr, T. Unold, and H. W. Schock. Impact of the Ga concentration on the microstructure of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2(3) :135–137, 2008.
- [2] Jehad A. M. AbuShama, S. Johnston, and R. Noufi. Bandlike and localized defect states in CuInSe_2 solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(11) :1855–1857, November 2005.
- [3] D. S. Albin, J. J. Carapella, J. R. Tuttle, and R. Noufi. The Effect of Copper Vacancies on the Optical Bowing of Chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Alloys. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 228, 1991.
- [4] Maria Isabel Alonso, Miquel Garriga, Carlos Durante Rincón, E. Hernández, and Maximo León. Optical functions of chalcopyrite $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Alloys. *Applied Physics A*, 74 :659–664, May 2002.
- [5] Enrico Avancini, Romain Carron, Thomas P. Weiss, Christian Andres, Melanie Bürki, Claudia Schreiner, Renato Figi, Yaroslav E. Romanyuk, Stephan Buecheler, and Ayodhya N. Tiwari. Effects of Rubidium Fluoride and Potassium Fluoride Postdeposition Treatments on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Thin Films and Solar Cell Performance. *Chemistry of Materials*, 29(22) :9695–9704, November 2017.
- [6] M. Balestrieri, V. Achard, T. Hildebrandt, L. Lombez, M. Jubault, J. Posada, D. Lincot, and F. Donsanti. Structural characterization of coevaporated $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ absorbers deposited at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 794 :654–661, July 2019.
- [7] Cornelia Beilharz. *Charakterisierung von aus der Schmelze gezüchteten Kristallen in den Systemen Kupfer-Indium-Selen und Kupfer-Indium-Gallium-Selen für photovoltaische Anwendungen*. Shaker Verlag, Aachen, May 1999.
- [8] Birkholz M. Principles of X-ray Diffraction. In *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, pages 1–40. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [9] Marika Bodeg Ård, Karin Granath, and Lars Stolt. Growth of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films by coevaporation using alkaline precursors. *Thin Solid Films*, 361-362 :9–16, February 2000.
- [10] M Bodegård, O Lundberg, J Lu, and L Stolt. Re-crystallisation and interdiffusion in CGS/CIS bilayers. *Thin Solid Films*, 431-432 :46–52, May 2003.
- [11] Marika Bodegård, Jonas Hedström, Karin Granath, Angus Rockett, and Lars Stolt. Na precursors for coevaporated $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ photovoltaic films. page 2080, 1995.

- [12] W. Borchert. Gitterumwandlungen im System $\text{Cu}_2\text{-xSe}$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 106(1-6) :5–24, December 1954. Publisher : De Gruyter Section : Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.
- [13] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, and H. W. Schock. Influence of sodium on the growth of polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films. *Thin Solid Films*, 361-362 :161–166, February 2000.
- [14] Olivier Briot, Matthieu Moret, Camille S. M. Barbier, Antoine Tiberj, Hervé Peyre, Abass Sagna, and S. Martín Contreras. Optimization of the properties of the molybdenum back contact deposited by radiofrequency sputtering for $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells. 2018.
- [15] M. Burgelman, F. Engelhardt, J. F. Guillemoles, R. Herberholz, M. Igalson, R. Klenk, M. Lampert, T. Meyer, V. Nadenau, A. Niemegeers, J. Parisi, U. Rau, H. W. Schock, M. Schmitt, O. Seifert, T. Walter, and S. Zott. Defects in $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ semiconductors and their role in the device performance of thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 5(2) :121–130, 1997.
- [16] Raquel Caballero, Christian A. Kaufmann, T. Eisenbarth, Marcelino Cancela Vallespin, R. Hesse, Thomas Unold, A. Eicke, Reiner Klenk, and Hans-Werner Schock. The influence of Na on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates. *Thin Solid Films*, 517 :2187–2190, February 2009.
- [17] E. Cadel, N. Barreau, J. Kessler, and P. Pareige. Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film. *Acta Materialia*, 58(7) :2634–2637, April 2010.
- [18] Romain Carron, Christian Andres, Enrico Avancini, Thomas Feurer, Shiro Nishiwaki, Stefano Pisoni, Fan Fu, Martina Lingg, Yaroslav E. Romanyuk, Stephan Buecheler, and Ayodhya N. Tiwari. Bandgap of thin film solar cell absorbers : A comparison of various determination methods. *Thin Solid Films*, 669 :482–486, January 2019.
- [19] Romain Carron, Shiro Nishiwaki, Thomas Feurer, Ramis Hertwig, Enrico Avancini, Johannes Löckinger, Shih-Chi Yang, Stephan Buecheler, and A. Tiwari. Advanced Alkali Treatments for High-Efficiency $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells on Flexible Substrates. *Advanced Energy Materials*, page 1900408, May 2019.
- [20] J. S. Chen, E. Kolawa, C. M. Garland, M. A. Nicolet, and R. P. Ruiz. Microstructure of polycrystalline $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}(\text{Zn})\text{S}$ heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 219(1) :183–192, October 1992.
- [21] Adrian Chirilă, Stephan Buecheler, Fabian Pianezzi, Patrick Blösch, Christina Gretener, Alexander Uhl, Carolin Sutter-Fella, Lukas Kranz, Julian Perrenoud, Sieghard Seyrling, Rajneesh Verma, Shiro Nishiwaki, Yaroslav Romanyuk, Gerhard Bilger, and A. Tiwari. Highly efficient $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells grown on flexible polymer films. *Nature materials*, 10 :857–61, September 2011.
- [22] Adrian Chirilă, Patrick Reinhard, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Alexander R. Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Debora Keller, Christina Gretener, Harald Hagendorfer, Dominik Jaeger, Rolf Erni, Shiro Nishiwaki, Stephan Buecheler, and Ayodhya N. Tiwari. Potassium-induced surface modification of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films for high-efficiency solar cells. *Nature Materials*, 12(12) :1107–1111, December 2013. Number : 12 Publisher : Nature Publishing Group.

- [23] Pyuck-Pa Choi, Oana Cojocaru-Mirédin, Roland Wuerz, and Dierk Raabe. Comparative atom probe study of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells deposited on soda-lime glass and mild steel substrates. *Journal of Applied Physics*, 110(12) :124513, December 2011.
- [24] Miguel Contreras, B. Egaas, Patricia Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, and Roukia Noufi. On the Role of Na and Modifications to Cu(In,Ga)Se₂ Absorber Materials Using Thin-MF (M=Na, K, Cs) Precursor Layers. volume 26, pages 359–362, January 1997.
- [25] Miguel Contreras, Ingrid Repins, W. Metzger, Manuel Romero, and Daniel Abou-Ras. Se activity and its effect on Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic thin films. *physica status solidi (a)*, 206 :1042–1048, May 2009.
- [26] Miguel A. Contreras, Brian Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and Rommel Noufi. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 7(4) :311–316, 1999.
- [27] Miguel A. Contreras, Lorelle M. Mansfield, Brian Egaas, Jian Li, Manuel Romero, Rommel Noufi, Eveline Rudiger-Voigt, and Wolfgang Mannstadt. Improved energy conversion efficiency in wide bandgap Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 000026–000031, June 2011. ISSN : 0160-8371.
- [28] Miguel A. Contreras, Lorelle M. Mansfield, Brian Egaas, Jian Li, Manuel Romero, Rommel Noufi, Eveline Rudiger-Voigt, and Wolfgang Mannstadt. Wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with improved energy conversion efficiency. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(7) :843–850, 2012.
- [29] Miguel A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, and R. Noufi. Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 13(3) :209–216, 2005.
- [30] Miguel A. Contreras, John Tuttle, Andrew Gabor, Andrew Tennant, Kannan Ramanathan, Sally Asher, Amy Franz, James Keane, L. Wang, and Rommel Noufi. High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga) Se₂-based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-42 :231–246, June 1996.
- [31] F. Couzinié-Devy, N. Barreau, and J. Kessler. Re-investigation of preferential orientation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by the three-stage process. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 19(5) :527–536, 2011.
- [32] James A. R. Dimmock, Stephen Day, Matthias Kauer, Katherine Smith, and Jon Heffernan. Demonstration of a hot-carrier photovoltaic cell. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 22(2) :151–160, 2014.
- [33] James A. R. Dimmock, Matthias Kauer, Katherine Smith, Huiyun Liu, Paul N. Stavrinou, and Nicholas J. Ekins-Daukes. Optoelectronic characterization of carrier extraction in a hot carrier photovoltaic cell structure. *Journal of Optics*, 18(7) :074003, May 2016.
- [34] C. Domain, S. Laribi, S. Taunier, and J. F. Guillemoles. Ab initio calculation of intrinsic point defects in CuInSe₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9) :1657–1663, September 2003.

- [35] Tomasz Drobiazg, Ludovic Arzel, Nicolas Barreau, and Paweł Zabierowski. Depth resolved preferential orientation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films based on the 112 peak model. In *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pages 1–5, June 2015.
- [36] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6) :132–148, 1905.
- [37] W Eisele, A Ennaoui, P Schubert-Bischoff, M Giersig, C Pettenkofer, J Krauser, M Lux-Steiner, S Zweigart, and F Karg. XPS, TEM and NRA investigations of Zn(Se,OH)/Zn(OH)₂ films on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ substrates for highly efficient solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(1) :17–26, January 2003.
- [38] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. A. Kaufmann, D. Abou-Ras, and H. W. Schock. Origin of defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells with varied Ga content. *Thin Solid Films*, 517(7) :2244–2247, February 2009.
- [39] J. C. W. Folmer, John A. Turner, R. Noufi, and David Cohen. Structural and Solar Conversion Characteristics of the (Cu₂Se)_x(In₂Se₃)_{1-x} System. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(6) :1319, June 1985.
- [40] S. J. Fonash and S. Ashok. An additional source of photovoltage in photoconductive materials. *Applied Physics Letters*, 35 :535, October 1979.
- [41] Fraunhofer ISE. Photovoltaics report. Technical report, Freiburg, September 2020.
- [42] G03 Committee. Tables for Reference Solar Spectral Irradiances : Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface. Technical report, ASTM International.
- [43] Andrew Gabor, John Tuttle, David Albin, Miguel Contreras, Rommel Noufi, and A. Hermann. High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursors. *Applied Physics Letters*, 65 :198–200, August 1994.
- [44] John F. Geisz, Ryan M. France, Kevin L. Schulte, Myles A. Steiner, Andrew G. Norman, Harvey L. Guthrey, Matthew R. Young, Tao Song, and Thomas Moriarty. Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nature Energy*, 5(4) :326–335, April 2020.
- [45] Jennifer E. Granata, James R. Sites, Sally Asher, and Richard J. Matson. Quantitative incorporation of sodium in CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic devices, 1997.
- [46] Karin Granath, Marika Bodegård, and Lars Stolt. The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60(3) :279–293, January 2000.
- [47] Martin A. Green, Ewan D. Dunlop, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, Nikos Kopidakis, and Anita W. Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (Version 55). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 28(1) :3–15, 2020.
- [48] Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat. Réchauffement planétaire de 1,5 °C. Technical report, 2019. ISBN 978-92-9169-251-4.
- [49] D. Güttler, A. Chirila, S. Seyrling, P. Blösch, S. Buecheler, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, A. Eicke, and A. N. Tiwari. Influence of NaF incorporation during Cu(In,Ga)Se₂ growth on microstructure and photovoltaic performance. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 003420–003424, June 2010. ISSN : 0160-8371.

- [50] Harry Hahn and Wilhelm Klingler. Über die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 . *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 259(1-4) :135–142, 1949.
- [51] Evelyn Handick, Patrick Reinhard, Jan-Hendrik Alsmeier, Leonard Köhler, Fabian Pianezzi, Stefan Krause, Mihaela Gorgoi, Eiji Ikenaga, Norbert Koch, Regan G. Wilks, Stephan Buecheler, Ayodhya N. Tiwari, and Marcus Bär. Potassium Postdeposition Treatment-Induced Band Gap Widening at $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Surfaces – Reason for Performance Leap? *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(49) :27414–27420, December 2015.
- [52] G. Hanna, A. Jasenek, Uwe Rau, and H. W. Schock. Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$. *Thin Solid Films*, May 2001.
- [53] G. Hanna, J. Mattheis, V. Laptev, Y. Yamamoto, U. Rau, and H. W. Schock. Influence of the selenium flux on the growth of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films. *Thin Solid Films*, 431-432 :31–36, May 2003.
- [54] Takuya Hara, Takuji Maekawa, Shota Minoura, Yuichiro Sago, Shigeru Niki, and Hiroyuki Fujiwara. Quantitative Assessment of Optical Gain and Loss in Submicron-Textured $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells Fabricated by Three-Stage Coevaporation. *Physical Review Applied*, 2(3) :034012, September 2014.
- [55] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla. Buffer layers in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells and modules. *Thin Solid Films*, 480-481 :99–109, June 2005.
- [56] M. Hartmann, M. Schmidt, A. Jasenek, H.W. Schock, F. Kessler, K. Herz, and M. Powalla. Flexible and light weight substrates for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}/\text{sub } 2/$ solar cells and modules. In *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, pages 638–641, September 2000. ISSN : 0160-8371.
- [57] J. T. Heath, J. D. Cohen, W. N. Shafarman, D. X. Liao, and A. A. Rockett. Effect of Ga content on defect states in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 80(24) :4540–4542, June 2002.
- [58] J. Hedstrom, H. Ohlsén, M. Bodegård, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, and H. Schock. $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}/\text{sub } 2/$ thin film solar cells with improved performance. *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9)*, 1993.
- [59] Henning Helmers, Christian Karcher, and Andreas W. Bett. Bandgap determination based on electrical quantum efficiency. *Applied Physics Letters*, 103(3) :032108, July 2013.
- [60] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H. W. Schock, and B. Dimmler. Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49(1) :227–237, December 1997.
- [61] 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 $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$. *The European Physical Journal Applied Physics*, 6(2) :131–139, May 1999.
- [62] Marian A. Herman and Helmut Sitter. *Molecular Beam Epitaxy : Fundamentals and Current Status*. Springer Series in Materials Science. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2 edition, 1996.
- [63] iea.org. International Energy Agency. <https://www.iea.org/data-and-statistics>.

- [64] Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Paul Fons, and Shigeru Niki. Texture and morphology variations in (In,Ga)₂Se₃ and Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with various Se source conditions. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 21(4) :544–553, 2013.
- [65] Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Paul Fons, Hajime Shibata, and Shigeru Niki. Structural tuning of wide-gap chalcopyrite CuGaSe₂ thin films and highly efficient solar cells : Differences from narrow-gap Cu(In,Ga)Se₂. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 22, July 2014.
- [66] Philip Jackson, Roland Wuerz, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Wolfram Witte, and Michael Powalla. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 10(8) :583–586, 2016.
- [67] Hyun-Jun Jo, Dae-Hwan Kim, Chan Kim, Dae-Kue Hwang, Shi-Joon Sung, Jeong-Hwa Kim, and In-Ho Bae. The optical and structural properties of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films fabricated with various Ga contents by using the co-evaporation technique. *Journal of the Korean Physical Society*, 60(10) :1708–1712, May 2012.
- [68] Takuya Kato, Jyh-Lih Wu, Yoshiaki Hirai, Hiroki Sugimoto, and Veronica Bermudez. Record Efficiency for Thin-Film Polycrystalline Solar Cells Up to 22.9% Achieved by Cs-Treated Cu(In,Ga)(Se,S)₂. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(1) :325–330, January 2019.
- [69] Inderjeet Kaur, D. K. Pandya, and K. L. Chopra. Growth Kinetics and Polymorphism of Chemically Deposited CdS Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(4) :943, April 1980.
- [70] Gee Yeong Kim, William Jo, Hyun-Jun Jo, Dae-Hwan Kim, and Jin-Kyu Kang. Macroscopic and microscopic electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with various Ga/(In+Ga) contents. *Current Applied Physics*, Supplement 2(15) :S44–S50, 2015.
- [71] Ki Hwan Kim, Kyung Hoon Yoon, Jae Ho Yun, and Byung Tae Ahn. Effects of Se Flux on the Microstructure of Cu (In , Ga) Se₂ Thin Film Deposited by a Three-Stage Co-evaporation Process. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(8) :A382–A385, January 2006.
- [72] Naoki Kohara, Takayuki Negami, Mikihiko Nishitani, and Takahiro Wada. Preparation of Device-Quality Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films Deposited by Coevaporation with Composition Monitor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(9A) :L1141, September 1995.
- [73] Leor Kronik, David Cahen, and Hans Werner Schock. Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Solar Cell Performance. *Advanced Materials*, 10(1) :31–36, 1998.
- [74] Anke Laemmle, Roland Wuerz, Torsten Schwarz, Oana Cojocaru-Mirédin, Pyuck-Pa Choi, and Michael Powalla. Investigation of the diffusion behavior of sodium in Cu(In,Ga)Se₂ layers. *Journal of Applied Physics*, 115(15) :154501, April 2014.
- [75] M Lammer, U Klemm, and M Powalla. Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se₂ deposition. *Thin Solid Films*, 387(1) :33–36, May 2001.
- [76] Stephan Lany, Yu-Jun Zhao, Clas Persson, and Alex Zunger. Halogen n-type doping of chalcopyrite semiconductors. *Applied Physics Letters*, 86(4) :042109, January 2005. Publisher : American Institute of Physics.
- [77] Dorothea Ledinek, Bart Vermang, and M. Edoff. Thickness and Ga-Content Variations in Co-Evaporated CIGS Solar Solar Cells with Flat Ga Profile - an Electrical Characterization. January 2014.

- [78] O. Lundberg, M. Edoff, and L. Stolt. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481 :520–525, June 2005.
- [79] 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. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9) :1499–1504, September 2003.
- [80] Pengchang Ma, Weimin Li, Chenghan Yi, Chuntao Dai, Hailin Luo, and Chunlei Yang. Investigation of Mo films deposited on high temperature polyimide substrate by magnetron sputtering for flexible CIGS thin film solar cells application. *AIP Advances*, 9(4) :045024, April 2019.
- [81] Lev Margulis, Gary Hodes, Abram Jakubowicz, and David Cahen. Aggregate structure in CuBSe₂/Mo films (B=In,Ga) : Its relation to their electrical activity. *Journal of Applied Physics*, 66(8) :3554–3559, October 1989. Publisher : American Institute of Physics.
- [82] J. C. Mikkelsen. Ternary phase relations of the chalcopyrite compound CuGaSe₂. *Journal of Electronic Materials*, 10(3) :541–558, May 1981.
- [83] Takashi Minemoto, Yasuhiro Hashimoto, Wahid Shams-Kolahi, Takuya Satoh, Takayuki Negami, Hideyuki Takakura, and Yoshihiro Hamakawa. Control of conduction band offset in wide-gap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(1) :121–126, January 2003.
- [84] Shota Minoura, Keita Kodera, Takuji Maekawa, Kenichi Miyazaki, Shigeru Niki, and Hiroyuki Fujiwara. Dielectric function of Cu(In, Ga)Se₂-based polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 113(6) :063505, February 2013.
- [85] H. Mönig, C. A. Kaufmann, Ch.-H. Fischer, A. Grimm, R. Caballero, B. Johnson, A. Eicke, M. Ch. Lux-Steiner, and I. Lauermann. Gallium gradients in chalcopyrite thin films : Depth profile analyses of films grown at different temperatures. *Journal of Applied Physics*, 110(9) :093509, November 2011.
- [86] Morkoç H. INFLUENCE OF MBE GROWTH CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF Al_xGa_{1-x}As/GaAs HETEROSTRUCTURES - Archive ouverte HAL, 1982.
- [87] Tokio Nakada, Daisuke Iga, Hiroki Ohbo, and Akio Kunioka. Effects of Sodium on Cu(In, Ga)Se₂-Based Thin Films and Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(2R) :732, February 1997.
- [88] S. Niki, P. J. Fons, A. Yamada, Y. Lacroix, H. Shibata, H. Oyanagi, M. Nishitani, T. Negami, and T. Wada. Effects of the surface Cu_{2-x}Se phase on the growth and properties of CuInSe₂ films. *Applied Physics Letters*, 74(11) :1630–1632, March 1999.
- [89] W. David Niles, Kannan Ramanathan, Falah Hasoon, Rommel Noufi, Brian J. Tielsch, and Julia E. Fulghum. Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films : Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(6) :3044–3049, November 1997.
- [90] S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films from In–Ga–Se precursors for high-efficiency solar cells. *Journal of Materials Research*, 14(12) :4514–4520, December 1999.

- [91] Shiro Nishiwaki, Thomas Feurer, Benjamin Bissig, Enrico Avancini, Romain Carron, Stephan Buecheler, and Ayodhya N. Tiwari. Precise Se-flux control and its effect on Cu(In,Ga)Se₂ absorber layer deposited at low substrate temperature by multi stage co-evaporation. *Thin Solid Films*, 633 :18–22, July 2017.
- [92] W Paszkowicz, R Lewandowska, and R Bacewicz. Rietveld refinement for CuInSe₂ and CuIn₃Se₅. *Journal of Alloys and Compounds*, 362(1) :241–247, January 2004.
- [93] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. Optical characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 94(2) :879–888, June 2003.
- [94] Bernadette Peace, Jesse Claypoole, Neville Sun, Dan Dwyer, Matthew D. Eisaman, Pradeep Haldar, and Harry Efstathiadis. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) films with varying gallium ratios. *Journal of Alloys and Compounds*, 657 :873–877, February 2016.
- [95] A. Pfitzner and H. D. Lutz. Redetermination of the Crystal Structure of γ -In₂Se₃ by Twin Crystal X-Ray Method. *Journal of Solid State Chemistry*, 124(2) :305–308, July 1996.
- [96] J. E. Phillips and W. N. Shafarman. Analysis of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells : Why performance decreases with increasing Ga content. *AIP Conference Proceedings*, 462(1) :120–125, March 1999.
- [97] Fabian Pianezzi, Patrick Reinhard, Adrian Chirilă, Benjamin Bissig, Shiro Nishiwaki, Stephan Buecheler, and Ayodhya N. Tiwari. Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19) :8843–8851, April 2014.
- [98] Max Planck. Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. *Annalen der Physik*, 309(3) :553–563, 1901.
- [99] 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 Online Proceedings Library Archive*, 426, 1996.
- [100] Mohit Raghuwanshi, Emmanuel Cadel, Sébastien Duguay, Ludovic Arzel, Nicolas Barreau, and Philippe Pareige. Influence of Na on grain boundary and properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 25(5) :367–375, 2017.
- [101] Mohit Raghuwanshi, Emmanuel Cadel, Philippe Pareige, Sébastien Duguay, F. Couzinie-Devy, L. Arzel, and Nicolas Barreau. Influence of grain boundary modification on limited performance of wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Applied Physics Letters*, 105 :013902–013902, July 2014.
- [102] U. Rau, M. Schmidt, A. Jasenek, G. Hanna, and H. W. Schock. Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells and the role of defects for the device performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1) :137–143, March 2001.
- [103] Patrick Reinhard, Fabian Pianezzi, Benjamin Bissig, Adrian Chirilă, Patrick Blösch, Shiro Nishiwaki, Stephan Buecheler, and Ayodhya N. Tiwari. Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells and Modules—A Boost in Efficiency Due to Potassium. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(2) :656–663, March 2015.

- [104] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter, and H. W. Schock. Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-42 :335–343, June 1996.
- [105] 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*, Thin Solid Films :37–40, May 2003.
- [106] D. Rudmann, D. Brémaud, H. Zogg, and A. N. Tiwari. Na incorporation into Cu(In,Ga)Se₂ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils. *Journal of Applied Physics*, 97(8) :084903, March 2005.
- [107] 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. *Applied Physics Letters*, 84(7) :1129–1131, February 2004.
- [108] Rudmann, D. *Effects of sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells*. PhD thesis, ETH, Zürich, 2004.
- [109] Chih-tang Sah, Robert N. Noyce, and William Shockley. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. *Proceedings of the IRE*, 45(9) :1228–1243, September 1957.
- [110] Rachsak Sakdanuphab, Chanwit Chityuttakan, Apirak Pankiew, N. Somwang, K. Yoodee, and S. Chatrathorn. Growth characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ thin films using 3-stage deposition process with a NaF precursor. *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH*, 319 :44–48, March 2011.
- [111] P. M. P. Salomé, A. Hultqvist, V. Fjällström, M. Edoff, B. Aitken, K. Vaidyanathan, K. Zhang, K. Fuller, and C. Kosik Williams. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells With Varying Na Content Prepared on Nominally Alkali-Free Glass Substrates. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(2) :852–858, April 2013.
- [112] Pedro M. P. Salomé, Adam Hultqvist, Viktor Fjällström, Marika Edoff, B. Aitken, K. Vaidyanathan, K. Zhang, K. Fuller, and C. Kosik Williams. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells With Varying Na Content Prepared on Nominally Alkali-Free Glass Substrates. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(2) :852–858, 2013.
- [113] Scheer R., Schock H-W. Design Rules for Heterostructure Solar Cells and Modules. In *Chalcogenide Photovoltaics*, pages 131–137. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [114] Scheer R., Schock H-W. Thin Film Heterostructures. In *Chalcogenide Photovoltaics*, pages 116–119. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [115] Scheer R., Schock H-W. Thin Film Heterostructures. In *Chalcogenide Photovoltaics*, pages 9–127. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [116] Scheer R., Schock H-W. Thin Film Material Properties. In *Chalcogenide Photovoltaics*, pages 175–234. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [117] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, 73(6) :2902–2909, March 1993.

- [118] Dieter Schmid, Martin Ruckh, and Hans Werner Schock. A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-42 :281–294, June 1996.
- [119] Karl A. Sense, C. A. Alexander, R. E. Bowman, R. W. Stone, and R. B. Filbert. The Vapor Pressure of Sodium Fluoride. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(3) :384–384, March 1957.
- [120] S. Seyrling, S. Calnan, S. Bücheler, J. Hüpkes, S. Wenger, D. Brémaud, H. Zogg, and A. N. Tiwari. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic devices for tandem solar cell application. *Thin Solid Films*, 517(7) :2411–2414, February 2009.
- [121] S. Seyrling, A. Chirila, D. Güttler, F. Pianezzi, P. Rossbach, and A. N. Tiwari. Modification of the three-stage evaporation process for CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ absorber deposition. *Thin Solid Films*, 519(21) :7232–7236, August 2011.
- [122] W. N. Shafaman, R. W. Birkmire, S. Marsillac, M. Marudachalam, N. Orbey, and T. W. F. Russell. Effect of reduced deposition temperature, time, and thickness on Cu(InGa)Se₂ films and devices. December 1997.
- [123] William N. Shafarman, Reiner Klenk, and Brian E. McCandless. Device and material characterization of Cu(InGa)Se₂ solar cells with increasing band gap. *Journal of Applied Physics*, 79(9) :7324–7328, May 1996.
- [124] Young Min Shin, Dong Hyeop Shin, Ji Hye Kim, and Byung Tae Ahn. Effect of Na doping using Na₂S on the structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells. *Current Applied Physics*, 11(1, Supplement) :S59–S64, January 2011.
- [125] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :510–519, March 1961.
- [126] Solargis. Solargis Solar Resource Database Description and Accuracy. Technical report, 2016. <https://solargis.com/>.
- [127] Billy J. Stanbery. Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(2) :73–117, April 2002.
- [128] Ihor Studenyak, Mladen Kranjčec, and Mykhailo Kurik. Urbach Rule in Solid State Physics. *International journal of optics and applications*, 4(3) :96–104, 2014.
- [129] D. K. Suri, K. C. Nagpal, and G. K. Chadha. X-ray study of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ solid solutions. *Journal of Applied Crystallography*, 22(6) :578–583, December 1989.
- [130] H. Talieh and A. Rockett. Device-quality CuInSe₂ produced by the hybrid process. *Solar Cells*, 27(1) :321–329, October 1989.
- [131] Magloire Tchounkeu, Olivier Briot, Bernard Gil, Jean Paul Alexis, and Roger-Louis Aulombard. Optical properties of GaN epilayers on sapphire. *Journal of Applied Physics*, 80(9) :5352–5360, November 1996. Publisher : American Institute of Physics.
- [132] K. Timmo, M. Altosaar, J. Raudoja, E. Mellikov, T. Varema, M. Danilson, and M. Grossberg. The effect of sodium doping to CuInSe₂ monograin powder properties. *Thin Solid Films*, 515(15) :5887–5890, May 2007.

- [133] Yuuki Tokita, Sutichai Chaisitsak, Akira Yamada, and Makoto Konagai. High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with a novel In(OH)₃:Zn²⁺ buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(1) :9–15, January 2003.
- [134] M. Troviano and K. Taretto. Analysis of internal quantum efficiency in double-graded band-gap solar cells including sub-bandgap absorption. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3) :821–828, March 2011.
- [135] 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}Sy)₂ alloy system. *Journal of Applied Physics*, 91(3) :1391–1399, January 2002.
- [136] Franz Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*, 92(5) :1324–1324, December 1953.
- [137] T. J. Vink, M. a. J. Somers, J. L. C. Daams, and A. G. Dirks. Stress, strain, and microstructure of sputter-deposited Mo thin films. *Journal of Applied Physics*, 70(8) :4301–4308, October 1991.
- [138] Wei, Ferreira, and Zunger. First-principles calculation of the order-disorder transition in chalcopyrite semiconductors. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 45(5) :2533–2536, February 1992.
- [139] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, and Alex Zunger. Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. *Applied Physics Letters*, 72(24) :3199–3201, June 1998.
- [140] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, and Alex Zunger. Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics*, 85(10) :7214–7218, May 1999.
- [141] Su-Huai Wei and Alex Zunger. Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. *Journal of Applied Physics*, 78(6) :3846–3856, September 1995.
- [142] W. (Wilhelm) 1864-1928 Wien. *Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie*.
- [143] R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, and O. Yazdani-Assl. CIGS thin-film solar cells on steel substrates. *Thin Solid Films*, 517(7) :2415–2418, February 2009.
- [144] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, P. Rogin, and O. Yazdani-Assl. Alternative sodium sources for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells on flexible substrates. *Thin Solid Films*, 21(519) :7268–7271, 2011.
- [145] Li Zhang, Qing He, Wei-Long Jiang, Fang-Fang Liu, Chang-Jian Li, and Yun Sun. Effects of substrate temperature on the structural and electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1) :114–118, January 2009.
- [146] S. B. Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, and H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ chalcopyrite semiconductor. *Physical Review B*, 57(16) :9642–9656, April 1998.

Table des figures

1.1	Mix énergétique mondial pour l'année 2018 d'après les données fournies par l'IEA [63].	5
1.2	Évolution de la part du solaire dans le mix des énergies issue de sources renouvelables. Le photovoltaïque connaît un essor important depuis la dernière décennie principalement causé par la baisse des coût du kWp induit par l'augmentation du rendement des modules. Données issues de l'IEA et figure issue de [41].	6
1.3	a) Représentation schématique de la norme AM b) GHI (Global Horizontal Irradiation) en fonction de la position dans le monde pour l'année 2016. (Figure issue de [126]).	9
1.4	Irradiance solaire d'après les données fournies par le NREL (National renewable Energy Laboratory), position des différents absorbeurs en fonction de leurs énergies de gap et rendements records enregistrés en laboratoire.	9
1.5	Schéma de principe des structures de bandes d'une cellule photovoltaïque à homojonction sous éclairage.	10
1.6	Représentation schématique des phénomènes causant la limitation du rendement des cellules photovoltaïques : a) Thermalisation : 1) Absorption d'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de gap 2) restitution de l'excès d'énergie sous forme de phonons. b) Recombinaison radiative. c) Recombinaison SRH d) Recombinaison Auger via les trous : 1) Recombinaison non radiative de bande à bande d'une paire électron trou, l'énergie est transmise à un trou de la bande de valence 2) Relaxation du porteur, l'énergie est dissipée sous forme de phonons. e) Recombinaison Auger via les électrons : 1) Recombinaison non radiative bande à bande d'une paire électron trou, l'énergie est transmise à un électron de la bande de conduction 2) Relaxation du porteur, l'énergie est dissipée sous forme de phonon.	14
1.7	Caractéristique courant tension et courbe de densité de puissance délivrée par une cellule photovoltaïque.	15
1.8	Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque.	16
1.9	Architecture de la cellule multijonction détenant le record mondial de rendement (47.1% sous 143 soleils, 39.2% sous 1 soleil) et spectre d'efficacité quantique externe correspondant. Figures issues de [44].	18
1.10	Image MEB d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec la description des couches constitutives.	19
1.11	Cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a) sur substrat flexible de polyimide (PI) (image issue de [21]). b) sur substrat de verre silico-sodo-calciq (SLG) (croissance effectuée au cours de ma thèse au L2C).	19
1.12	a) Maille de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pouvant être vue comme l'empilement de deux mailles de type sphalérites ou de deux réseaux cubiques face centrée dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de sélénium. b) Évolution des paramètres de maille avec la teneur en Gallium.	20

1.13	Représentation cristallographique des défauts ponctuels du CuInSe_2 avec leurs énergies d'activation. Résultats issus de [146, 34].	22
1.14	Représentation schématique du diagramme de bandes d'une cellule photovoltaïque à base de CuInSe_2 avec les positions relatives des bandes de valence et de conduction. (Données issues de [118]).	23
1.15	Coefficients d'absorption en fonction du taux de Gallium et des longueurs d'onde des photons incidents. Données issues de [84] avec extrapolation linéaire du coefficient pour les taux de Gallium non mesurés.	24
1.16	a) Évolution de la densité de défauts en fonction du taux de gallium déterminée par spectroscopie d'admittance et indicateur des pertes de V_{OC} vis-à-vis du V_{OC} maximal théorique. (figures issues de [52]) b) Évolution de la taille des grains déterminée par EBSD ainsi que de la distorsion tétrahédrique en fonction du taux de gallium (figure issue de [1]).	25
2.1	Structure d'une cellule photovoltaïque à base de Cu(In,Ga)Se_2	28
2.2	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et photographie du dispositif expérimental.	30
2.3	a) Maille et microstructure du molybdène (image MEB issue de [108]) b) Maille de ZnO	31
2.4	Système cristallin des différentes formes allotropiques du CdS et photographie du dispositif de croissance	32
2.5	Coupe isotherme du diagramme de phase ternaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ extrait de [7] et identification des phases en présence.	33
2.6	Diagrammes de phases binaires a) $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ (figure issue de [127]) b) $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ (figure issue de [82]).	35
2.7	Enthalpies de formation des défauts ponctuels en fonction des potentiels chimiques des éléments. Les résultats sont issus de calculs ab-initio effectués par Domain et al [34].	36
2.8	Bâti de coévaporation sous vide et représentation schématique de la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 par co-évaporation sous vide.	38
2.9	Courbe de puissance de chauffe du substrat des étapes 2 et 3, le dépassement de la stoechiométrie est repéré par l'augmentation de la courbe de puissance.	40
2.10	Microstructures des cellules photovoltaïques obtenues pour les différents flux de Sélénium.	42
2.11	Puissance de chauffe du substrat en fonction de la pression de vapeur saturante du cuivre. Lorsque la stoechiométrie en cuivre est dépassée, il y a formation de Cu_2Se possédant une émissivité nettement supérieure à celle du Cu(In,Ga)Se_2 . Cette différence d'émissivité se traduit pas une augmentation de l'appel de puissance afin de maintenir le substrat à la température de consigne. La puissance nécessaire est alors proportionnelle à la quantité de Cu_2Se et l'extrapolation linéaire permet d'obtenir le flux de Cuivre afin que la couche soit stoechiométrique en cuivre.	45
2.12	Pics de diffraction correspondants aux plans (112) de la campagne de calibration du flux de Cuivre du procédé 1-étape.	45
2.13	Diagramme température-temps, identification des étapes, des flux d'élément envoyés et des composés formés et présents lors de ces étapes.	46
3.1	Photographie du diffractomètre de rayons X et schéma de principe.	48

3.2	Différagramme des rayons X en mode $(\theta - 2\theta)$ d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In}_{0.65}, \text{Ga}_{0.35})\text{Se}_2$. Les plans (112), (220), (204), (116) et (312) du $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ainsi que le plan (110) du molybdène et les plans (002) et (101) du ZnO sont visibles. Pour cette composition, les plans (220) et (204) ainsi que (116) et (312) du $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ne peuvent être résolus.	51
3.3	Différagrammes des rayons X des cellules photovoltaïques obtenues par a) procédé 3-étapes b) procédé 1-étape. La composition en gallium est déduite à partir de ces mesures.	53
3.4	Rapports d'intensité normalisés des pics de diffraction correspondants aux plans (112) et (220),(204) des couches obtenues par les procédés 1-étape et 3-étapes.	54
3.5	Pics de diffraction du plan (112) mesurés en haute résolution avec monochromateur. a) Procédé 3-étapes b) procédé 1-étape. La composition des différentes couches de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ a été évaluée à travers une modélisation du pic (112).	55
3.6	Largeurs à mi-hauteur extraites de la mesure des pics de diffraction correspondants aux plans (112) avec monochromateur des couches obtenues par les procédés 3-étapes et 1-étape.	56
3.7	Schéma de principe de la modélisation de l'intensité diffractée par la couche de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$	58
3.8	Modélisation du double gradient d'éléments III inspirée de la publication de Hara et al. (figure issue de [54]).	59
3.9	Ajustements des pics de diffraction via notre modélisation et doubles gradients correspondants.	61
3.10	Images MEB des cellules photovoltaïques obtenues par le procédé 3-étapes avec une tension d'accélération de 15kV et un grossissement de 12000 fois.. . . .	63
3.11	Images MEB des cellules photovoltaïques obtenues par procédé 1-étape avec une tension d'accélération de 15kV et un grossissement de 12000 fois.	64
3.12	Dispositif expérimental de mesure J(V) et cellule photovoltaïque gravée sur une portion de substrat saphir de 2 pouces de diamètre.	65
3.13	Courbes J(V) mesurées dans les conditions standard (AM 1.5, $T = 25^\circ\text{C}$) des cellules dont les couches de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ont été obtenues par a) procédé 3-étapes b) procédé 1-étape.	66
3.14	Caractéristiques J(V) des cellules photovoltaïques obtenues par les procédés 3-étapes (étoiles) et 1-étape (cercles) a) densités de courant de court circuit et tensions en circuit ouvert b) facteurs de remplissage et rendements. Les symboles noir pleins se rapportent à l'axe de gauche et les symboles bleu ouverts se rapportent à l'axe de droite.	67
3.15	Indicateur des pertes de tension en circuit ouvert vis-à-vis de la tension en circuit ouvert maximale théorique.	69
3.16	Caractéristiques de diode des cellules photovoltaïques dont la croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ a été effectuée par le procédé 3-étapes.	70
3.17	Spectre d'efficacité quantique externe (EQE) d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ avec la description des phénomènes résultants de l'interaction entre le rayonnement incident et la cellule photovoltaïque. A_i représente l'absorption des photons par la couche i.	72
3.18	Méthode d'extraction de l'énergie de gap de l'absorbeur à partir du spectre EQE tracé en échelle semi-logarithmique selon la méthode de Helmer et al. [59].	73

3.19 a) Modélisation de l'absorption par les différentes couches constitutives d'une cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ des photons en fonction de la longueur d'onde (figure issue de [54]) b) Représentation schématique des structures de bandes comprenant les queues de densité d'état.	74
3.20 Spectres EQE des cellules photovoltaïques dont les couches d'absorbeur ont été obtenues par a) procédé 3-étapes b) procédé 1-étape.	75
3.21 Pertes d'efficacité quantique externe. Le maximum d'EQE de chaque échantillon est normalisé par l'échantillon ayant l'EQE maximal de la série. Pour la série 3-étapes, le maximum d'EQE est atteint pour $x = 0.19$ avec un EQE de 0.89 et pour la série 1-étape l'EQE maximal est atteint pour $x = 0.39$ avec un EQE de 0.9.	76
3.22 Énergie de gap du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en fonction du taux de Gallium.	77
3.23 Énergie d'Urbach des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ extraite à partir des spectres EQE des séries obtenues par les procédés 3-étapes et 1-étape.	78
3.24 Spectres de photoluminescence de la série d'échantillons obtenus par procédé 3-étape ($T = 10\text{K}$, $P = 10 \text{ mW/mm}^2$).	80
3.25 Position des pics de photoluminescence relative à l'énergie de gap de l'absorbeur.	81
3.26 Largeurs à mi-hauteur des pics de photoluminescence en fonction du taux de gallium.	82
3.27 Indicateur des performances des cellules photovoltaïques dont le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été obtenu par les procédés 3-étapes et 1-étape. Les produits $V_{OC} \times FF$ ainsi que les J_{SC} des cellules sont comparés aux produits $V_{OC} \times FF$ ainsi qu'aux J_{SC} issus du calcul de la limite de rendement de Shockley-Queisser [125].	84
3.28 Effet de la température du substrat sur la microstructure des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Images MEB de la tranche des échantillons issues de la publication [145].	85
3.29 a) Évolution des rendements due à l'élévation de la température de croissance à 650°C b) spectres EQE issus de [27].	86
4.1 Courbes $J(V)$ des cellules photovoltaïques dont la croissance des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été effectuée avec le procédé 3 étapes ($x = 0.35$ $T = 540^\circ\text{C}$) sur substrat de silicium, de saphir et de SLG.	89
4.2 Photographies a) cellule photovoltaïque à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($x = 0.65$) sur substrat de saphir b) couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ($x = 0.65$) sur substrat de silicium. Pour cette composition, toutes les croissances sur substrat de silicium se sont soldées par des délaminations des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	90
4.3 Courbes $J(V)$ des cellules de composition $x = 0.65$ obtenues pour une température de croissance de 540°C sur substrats de saphir et de SLG.	90
4.4 Spectres d'EQE des cellules photovoltaïques de composition $x = 0.65$ sur substrat de saphir et de SLG.	91
4.5 Pics de diffraction (112) des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ de composition $x = 0.65$ sur substrats de saphir et de SLG.	92
4.6 Images MEB des cellules photovoltaïques obtenues avec un grossissement de 3000 fois sur substrats de saphir et de SLG.	92
4.7 Pics de diffraction (112) des couches de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ obtenues sur substrat de saphir pour des rampes de température de $24^\circ\text{C}/\text{min}$ et de $12^\circ\text{C}/\text{min}$	93
4.8 Diagramme température temps du procédé 3-étapes adapté aux hautes températures de croissance.	94
4.9 Photographie de la cellule photovoltaïque dont la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a été obtenue à une température de 720°C	94

4.10	Pics de diffraction des rayons X a) correspondant au plan (112) b) correspondant au plan (220) et (204).	95
4.11	Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (112) et rapport d'intensité diffractée par les plans (112) et (220),(204).	96
4.12	Images MEB de la série de cellules photovoltaïque dont la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 est effectuée à hautes températures.	97
4.13	Courbes $J(V)$ de la série de cellules photovoltaïques en température.	98
4.14	Spectres EQE de la série de cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 obtenues à hautes températures.	99
4.15	Évolution de l'énergie d'Urbach avec la température de croissance du Cu(In,Ga)Se_2 . . .	99
4.16	Carte tridimensionnelle de répartition des éléments détectés par APT. La couche sondée a été obtenue par procédé 1-étape sur SLG. Le sodium est majoritairement retrouvé sous forme d'amas aux joints de grains avec une répartition plus homogène à l'intérieur des grains. Quelques amas sont retrouvés à l'intérieur des grains et sont pointés par les flèches noires. Les joints de grains sont pointés par des flèches rouges. Figures issues de [23].	102
4.17	Influence de la présence de sodium lors de la croissance sur la microstructure et le double gradient d'élément III (figures issues de [49]). Le sodium est incorporé à partir de la co-évaporation du précurseur NaF lors de la croissance du Cu(In,Ga)Se_2 par le procédé 3-étapes. Le sodium est incorporé pendant les étapes 1, 2 ou 3. On constate que la présence du sodium influence le mûrissement des grains et le double gradient d'éléments III avec un effet moins prononcé lorsqu'il est ajouté pendant la 3 ^{ème} étape. .	104
4.18	Relation pression-température du NaF déduite des mesures expérimentales effectuées par Sense et al. [119]. Le domaine d'étude expérimental à partir duquel est déduite cette relation est éloigné des pressions de vapeur saturantes visées pour l'incorporation du sodium dans les couches de Cu(In,Ga)Se_2 . Par conséquent, l'erreur associée peut être élevée.	105
4.19	Mesure de diffraction des rayons X de la série ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.	106
4.20	Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction correspondant au plan (112) et rapport d'intensités des plans (112) et (220)(204). Les lignes servent de guide pour les yeux. . .	107
4.21	Pics de diffraction correspondant au plan (112) de la série $x = 0.35$ $T = 540^\circ\text{C}$ en fonction du temps de dépôt de NaF. Le pic de diffraction de la couche sur substrat de SLG est représenté pour comparaison. La structuration des pics de diffraction des couches pour des temps de dépôt de NaF de 2 et 10 minutes présente une forte composante vers les grands angles. En ce sens, elle est semblable aux structurations des couches à fort taux de gallium ayant pour substrat le SLG comme le montre l'insert.	108
4.22	Évolution de la microstructure des couches de Cu(In,Ga)Se_2 ($x = 0.35$, $T = 540^\circ\text{C}$) en fonction de la quantité de sodium déposée.	109
4.23	Courbes $J(V)$ de la série ($x = 0.35$ $T = 540^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.	110
4.24	Pics de diffraction (112) des cellules de composition $x = 0.35$ pour des températures de croissance de 540°C et de 650°C avec un temps de dépôt de NaF de 2 minutes.	111
4.25	Effets de la température de croissance sur les microstructures pour un temps de dépôt de NaF de 2 minutes.	112
4.26	Courbes $J(V)$ et spectres EQE des cellules pour un temps de dépôt de NaF de 2 minutes en fonction de la température de croissance.	113

4.27 Photographies a) de la cellule obtenue pour un temps de dépôt de NaF de 1 minute b) de la couche de Cu(In,Ga)Se_2 à l'issue de la croissance pour un temps de dépôt de NaF de 10 minutes.	114
4.28 Pics de diffraction (112) des couches de composition $x = 0.65$ obtenues pour une température de croissance de 650°C avec incorporation de sodium. Les pics sont tracés en échelle semi-logarithmique.	114
4.29 Largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction correspondants aux plans (112) et rapports d'intensité des plans (112) et (220)(204). Les lignes servent de guide pour les yeux. . . .	115
4.30 Évolution de la microstructure des couches de Cu(In,Ga)Se_2 ($x = 0.65$, $T = 650^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.	116
4.31 Courbes $J(V)$ de la série ($x = 0.65$ $T = 650^\circ\text{C}$) en fonction du temps de dépôt de NaF.	116
4.32 Courbes de puissance de chauffe du substrat a) $x = 0.35$ $T = 540^\circ\text{C}$ b) $x = 0.65$ $T = 650^\circ\text{C}$	118
4.33 Temps d'atteinte de la stoechiométrie en cuivre en fonction du temps de dépôt de NaF.	119
4.34 Microstructures des couches de Cu(In,Ga)Se_2 en fonction de la méthode d'incorporation de sodium.	124

Liste des tableaux

1.1	Rendements records des cellules photovoltaïques enregistrés en laboratoire [47].	8
1.2	Stoechiométrie des ODC en fonction de la récurrence du complexe de défaut $[2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}]^0$ toutes les n mailles	21
2.1	Description des différentes couches : rôle, épaisseur et technique de croissance employée.	28
2.2	Paramètres de croissance des électrodes et de la couche de ZnO :i.	30
2.3	Identification des phases du diagramme ternaire $Cu_2Se-In_2Se_3-Ga_2Se_3$	34
2.4	Vitesses de croissance et caractéristiques J(V).	41
2.5	Températures de cellule du Sélénium et caractéristiques I(V).	42
2.6	Mise au point de la durée d'enrichissement en Cuivre.	43
3.1	Compositions visées et obtenues pour les échantillons issus des procédés 3-étapes et 1-étape et spécificités des deux procédés.	47
3.2	Distances interréticulaires et angles de diffraction en fonction du plan atomique consi- déré pour $CuInSe_2$ ($x = 0$) et $CuGaSe_2$ ($x = 1$).	52
4.1	Propriétés thermomécaniques des substrats rigides candidats pour la croissance du $Cu(In,Ga)Se_2$ à haute température. T_{fus} est la température de fusion, α est le co- efficient de dilatation thermique et σ_{th} est la conductivité thermique des substrats.	88
4.2	Caractéristiques J(V) des cellules dont la croissance a été effectuée sur substrat de silicium, de saphir et de SLG.	89
4.3	Caractéristiques J(V) des cellules de composition $x = 0.65$ obtenues pour une tempé- rature de croissance de $540^\circ C$ sur substrat de saphir et de SLG.	91
4.4	Caractéristiques courant tension de la série de cellules photovoltaïques en température.	98
4.5	Caractéristiques électriques des cellules de la série ($x = 0.35$, $T = 540^\circ C$) en fonction du temps de dépôt de NaF.	110
4.6	Caractéristiques électriques des cellules avec dépôt de NaF de 2 min pour les tempéra- tures de croissance $T = 540^\circ C$ et $T = 650^\circ C$	113
4.7	Caractéristiques électriques de la série ($x = 0.65$ $T = 650^\circ C$) en fonction du temps de dépôt de NaF.	117
4.8	Largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction correspondants au plan (112) de la série ($x = 0.35$, $T = 540^\circ C$), différences de largeurs à mi-hauteur avec les couches obtenues sur SLG par le procédé 1-étape dans les mêmes conditions de croissance et positions angulaires du maximum d'intensité diffractée.	120
4.9	Comparaison des caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques à base de $Cu(In_{0.35},Ga_{0.65})Se_2$ pour une température de croissance de $650^\circ C$	124

Production scientifique

Article:

C. Iatosti, M. Moret, A. Tiberj, and O. Briot. Analysis of the gallium gradient in $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ absorbers by X-ray diffraction. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 220:110847, January 2021.

Conférences:

Analyse du gradient de Gallium dans les absorbeurs à base de $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)},\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ par diffraction des rayons X - Christophe Iatosti, Antoine Tiberj, Matthieu Moret, Wilfried Desrat, Olivier Briot, Journées Nationales du Photovoltaïque 2019.

CIGS et composition en gallium : une étude par EQE - Christophe Iatosti, Matthieu Moret, Wilfried Desrat, Antoine Tiberj, Soumaila Ouédraogo, Olivier Briot, Journées Nationales du Photovoltaïque 2018. (poster)

Résumé

Le $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$ est un semi-conducteur à gap direct utilisé comme absorbeur dans les cellules photovoltaïques de 2^{ème} génération. Son énergie de gap qui est de 1,02 eV pour le CuInSe_2 ($x = 0$) augmente avec le taux de gallium pour atteindre 1,67 eV pour le CuGaSe_2 ($x = 1$). Les études portant sur les performances des cellules en fonction du taux de gallium montrent un maximum de rendement pour la composition $x = 0,35$ ($E_g = 1,2$ eV). Au delà de cette composition, les rendements chutent invariablement. L'objectif de cette thèse est d'identifier les causes responsables de cette baisse de rendement. Dans un premier temps la baisse de performance des cellules est analysée à travers deux campagnes de croissance de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ par co-évaporation sous vide à taux de gallium variable. Les propriétés des matériaux obtenus sont analysées à travers diverses techniques de caractérisation. Une modélisation du pic de diffraction des rayons X correspondant au plan (112) développée durant cette thèse est présentée. Cette analyse, qui permet de déduire la répartition des éléments III au sein de la couche de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ montre que la diffusion des éléments III est d'autant moins aisée que le taux de gallium est important. Conjointement avec les autres techniques de caractérisation, les résultats laissent suggérer que la température de croissance du $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ usuellement utilisée ($T < 600^\circ\text{C}$) est insuffisante pour des couches à fort taux de gallium. Afin d'obtenir une diffusion satisfaisante aboutissant à une meilleure cristallinité et donc des meilleures performances, il semblerait qu'il soit nécessaire d'élever la température de croissance. Cette dernière est limitée par le substrat, le verre silico-sodo-calcique qui perd sa tenue mécanique au-delà de 600°C . Ce substrat est utilisé en raison de son coefficient de dilatation thermique adapté au $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ et le sodium qu'il contient qui a un effet bénéfique sur les caractéristiques électriques des cellules. Par conséquent, la dernière partie est consacrée à la croissance à haute température du $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. Afin de procéder à la croissance du $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ à haute température, j'ai testé plusieurs substrats. J'ai ensuite procédé à une campagne de croissance en température sur le substrat sélectionné, le saphir. Les résultats ont montré une amélioration de la qualité de la microstructure ainsi que de la qualité cristalline du matériau. Toutefois, ce substrat ne contenant pas de sodium, il a été nécessaire de l'incorporer à partir d'un précurseur, le NaF. J'ai effectué deux dernières campagnes de croissance avec incorporation de sodium. Elles montrent, via la technique du "end point detection" qui permet de repérer la stœchiométrie en cuivre, que la diffusion de ce dernier est négativement influencée par la présence de sodium pendant la croissance et que cet effet est d'autant plus important que le taux de gallium augmente.

Abstract

$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ is one the favorite semiconductor for producing thin 2nd generation solar cells. Its bandgap increases with the gallium content, starting from 1,02 eV for CuInSe_2 ($x = 0$) up to 1,67 eV for CuGaSe_2 ($x = 1$). Studies on solar cells efficiency versus gallium content show that the best performance is obtained for a bandgap of 1,2 eV ($x = 0,35$). Above this gallium content the performances of solar cells decrease invariably. The goal of this thesis is to find out why performances decrease for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells with high Ga content. First, properties of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ are studied through two growth campaigns of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ with various Ga content by PVD. Absorber properties are studied using different characterization techniques. A modeling of (112) XRD peak developed during this Ph. D. is presented. This analysis, which allows to deduce the group III elements distribution shows that the group III elements diffusion is less efficient within cells containing a high amount of gallium. Jointly with the other characterization techniques, results show that the growth temperature usually used ($T < 600^\circ\text{C}$) seems to be too low for absorbers with high gallium content. This growth temperature is limited to 600°C by the soda lime glass substrate. This substrate is used for its thermal expansion coefficient close to the $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ one. The sodium content of soda lime glass improves the electrical properties of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells. The last part is devoted to growth of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ at high temperatures. I have been tested several substrates. Then, high temperature growth campaign has been done on sapphire substrate. Results show that increasing the growth temperature improves the $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ cristallinity and its microstructure. Nevertheless, as this substrate doesn't contains sodium, NaF precursor has been used to introduce it into the $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ layer for the last two campaigns. Results show that the presence of sodium during the growth of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ layer affects the copper diffusion into the $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ and that this effect is more pronounced into layers with a high gallium content.