

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE
(3MPL)

Année 2013

Synthèse de couches minces de molybdène et application au sein des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ co-évaporé

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science des matériaux

Spécialité : Composant pour l'électronique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Mathieu TOMASSINI

Le 13 février 2013, devant le jury ci-dessous

Président	M. Guy OUVRARD, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs	M. Daniel LINCOT, Directeur de Recherche, CNRS, IRDEP Mme Veronica BERMUDEZ, Senior scientist, NEXCIS
Examineurs	M. Alain RICAUD, Professeur, CYTHELIA La Maison ZEN M. John KESSLER, Professeur, 44Solar M. Ludovic ARZEL, Maître de conférences, Université de Nantes M. Nicolas BARREAU, Maître de conférences HDR, Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Nicolas BARREAU, Maître de conférences HDR, Université de Nantes

REMERCIEMENTS

Trois années de thèse qui s'achèvent, le temps est passé vite, très vite, trop vite ... probablement parce que l'ambiance et la vie à Nantes était bonne. Malgré tout, l'éloignement de la montagne s'est fait ressentir en fin de parcours, engendrant un départ précipité qui laisse des souvenirs ... je connais la route, à bientôt !

C'est une aventure, tant scientifique, qu'humaine qui n'aurait pas pu voir le jour et aboutir sans la confiance, l'aide, le soutien et la contribution de nombreuses personnes.

En premier lieu, je tiens à dire merci à mon directeur de thèse, Nicolas Barreau, qui au cours de ces trois années m'a encadré scientifiquement et davantage encore ... tout en me laissant une grande liberté en termes de recherche, d'interprétations et ... d'intuitions ! *Finalement cette dernière semble originale, affaire à suivre et à poursuivre ;-)* Merci pour l'encadrement jusqu'au bout ! Parmi les divers enseignements, si je ne devais en retenir qu'un seul pour les années à venir ... *quelle est la question ?*

Je tiens à associer à cet encadrement, mon co-encadrant de thèse, Ludovic Arzel, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions tardives autour de mes divers résultats ; afin de chercher, suspecter, trouver le paramètre caché ... sur des résultats a priori inhabituel - *il va falloir se pencher à nouveau sur le passage cuivre riche !*

Merci à John Kessler pour son accueil au sein de l'entreprise 44solar, me permettant ainsi de réaliser cette thèse dans le cadre d'un contrat CIFRE et de mettre le pied dans le monde de l'entreprise. Merci pour nos quelques discussions plus ou moins sérieuses sur les enjeux et problématiques liées à l'industrialisation d'un procédé de laboratoire – *j'ai fait du CIGSe en 3 étapes ...*

Merci à tous les membres de mon jury de thèse,

à Veronica Bermudez et à Daniel Lincot pour avoir rapporté mon travail.

à Alain Ricaud pour sa présence lors de la soutenance.

à Guy Ouvrard pour la présidence du jury et l'accueil préalable au sein du laboratoire.

Toutes les expérimentations et interprétations de ce manuscrit n'auraient pas pu voir le jour sans certaines réparations, modifications, améliorations sur certains bâtis de dépôt que j'ai eu (dans une certaine mesure) plaisir à effectuer ; c'est ainsi que l'on apprend à connaître le fonctionnement de sa

machine et à la dompter pour lui en faire sortir le meilleur ... Merci Lionel pour ton expérience et ton aide dans ces actions, merci également pour les grilles et les couches anti-reflets, au nm près, déposées sur les cellules records !

Le bâti de moly n'a (presque) plus de secret pour nous, enfin j'espère ...

Merci à Eric Gautron, pour les analyses et images MET réalisées sur les échantillons, *bon courage pour ta fin de thèse ... c'est toi le roi du polissage !*

Merci à Sylvie Harel pour les manipulations XPS réalisées en fin de thèse, *il y a des choses intéressantes à creuser ... (éroder)*

Plus généralement, merci à tous mes collègues de l'équipe CIGSe pour l'ambiance au labo et en dehors, les échanges et l'entraide aussi bien scientifique qu'humaine ...

- Christopher, *ce fut un honneur de combattre avec toi en jujitsu, de t'avoir pour mon déménagement, mais également de savoir que tu peux avoir froid et des ampoules ! Bon courage pour la fin ...*
- Thomas P, de multiples merci ... *corrections, hébergement, déménagement, soirée ... à bientôt pour fêter ça sur une course à pied ou une rando en montagne, soigne-toi bien tu vas réussir à te mettre d'aplomb pour un marathon !*
- François, merci pour les analyses par sonde atomique, pour les discussions éclairées sur mes travaux, *je croise les doigts pour toi pour un poste ...*
- Edouard, *le record à 532 nm c'est pour toi !*
- Thomas L, *t'en est où avec ma simulation scaps ? ;o)*
- Pablo, gracias por la mudanza!
- Marek, Tomek, Marie, Pascale, Hakim ...

Ces trois années ont également été rythmées et équilibrées par la pratique sportive intensive au sein du club de Nantes triathlon. Des liens qui dépassent le simple contexte sportif se sont créés avec bon nombre d'entre eux, je tiens à remercier particulièrement pour leur accueil, discussion, soirée ... Mika, Noëllie, Yo, Mimi, Chris', Jeff, Titi, Djé, Len, Will, Isa, Marie, Juju ... à bientôt sur un triathlon, une course à pied, un verre au nid ou autre ...

Merci Nathalie pour ton aide logistique sur la fin de thèse, merci Jean pour tes appels téléphoniques.

Enfin, je tourne mes derniers remerciements envers ma famille qui m'a toujours encouragé et soutenu à distance dans les moments plus ou moins difficiles. Merci à vous tous de croire en moi !

Table des matières

Remerciements.....	i
Préambule.....	1
Chapitre 1 Positionnement de la problématique dans l'état de l'art.....	5
1.1 Cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin.....	6
1.1.1 Conversion photovoltaïque.....	6
1.2 Cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se ₂	9
1.2.1 Conversion photovoltaïque.....	9
1.3 Présentation du substrat utilisé.....	13
1.4 Problématique de la thèse.....	16
Chapitre 2 Dépôt du contact arrière de molybdène.....	19
2.1 Le choix du contact arrière.....	20
2.2 Le molybdène.....	22
2.2.1 Caractéristiques physiques générales.....	22
2.2.2 Ressources et exploitation.....	23
2.2.3 Utilisations.....	23
2.3 Dépôt du contact arrière par pulvérisation cathodique.....	25
2.3.1 Principe de la pulvérisation cathodique.....	25
2.3.2 Présentation du bâti de dépôt du laboratoire.....	27
2.4 Synthèse de couches de molybdène.....	29
2.4.1 Etude de la conductivité.....	29
2.4.2 Etude de la morphologie et de la composition des différentes couches de molybdène	33
2.4.3 Modèle de conductivité électrique.....	40
2.4.4 Taille/forme des grains.....	41
2.4.5 Adhérence des couches sur le substrat	41
2.4.6 Orientation cristalline.....	43
2.4.7 Sélénisation.....	44
2.5 Conclusion	46
Chapitre 3 Croissance du CIGSe et définition d'un molybdène dit standard.....	49
3.1 Dépôt de CIGSe par co-évaporation.....	50
3.1.1 Présentation du bâti de dépôt.....	50
3.1.2 Procédés de dépôt.....	51
3.1.3 Suivi du taux de cuivre au cours du dépôt.....	52
3.2 Croissance de CIGSe sur différents substrats verre/molybdène	53
3.2.1 Analyses morphologiques et structurales des couches de CIGSe déposées sur des monocouches de molybdène.....	54
3.2.2 Caractéristiques J(V) et rendements quantiques des cellules à base de CIGSe déposé sur des monocouches de molybdène.....	57
3.3 Vers des bicouches de molybdène	61
3.3.1 Structure bicouche.....	61
3.3.2 Influence de l'épaisseur de chacune des couches.....	62
3.4 Molybdène standard.....	68
3.4.1 Présentation du molybdène standard.....	68
3.4.2 Croissance de CIGSe sur SLG/Mo standard.....	69
3.5 Conclusion	74

Chapitre 4 Analyses optoelectroniques des dispositifs.....	77
4.1 Mesures J(V,T) à l'obscurité et sous lumière blanche	78
4.1.1 Evolution en fonction de la température pour chacun des dispositifs.....	78
4.1.2 Comparaison des trois dispositifs sous éclairnement	80
4.2 Interface Mo/CIGSe.....	82
4.2.1 Observation par MET.....	82
4.2.2 Observations par MEB.....	83
4.2.3 Étude de la composition chimique par XPS.....	84
4.3 Interface CIGSe/CdS.....	86
4.3.1 Voc = f(T)	86
4.3.2 Mesures J(V,T) sous éclairnement rouge.....	87
Conclusion sur l'exploration de l'interface CIGSe/CdS.....	89
4.4 Problème matériau/croissance	90
4.4.1 Modification du procédé de dépôt.....	91
4.4.2 Discussion	94
4.5 Conclusion	100
Conclusions générales et perspectives	101
Bibliographie.....	103
Annexes.....	109
Caractéristiques électriques d'une cellule solaire.....	110
Filière de production du molybdène.....	112
Utilisations de la poudre de molybdène et perspectives de marché.....	113
Présentation du bâti de molybdène du laboratoire.....	114
Principe de décollement de l'interface Mo/CIGSe.....	115

PRÉAMBULE

En 2009, l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) a mis en place un programme de recherche relatif à la diminution de la consommation énergétique des bâtiments d'un facteur 4 d'ici l'horizon 2050 nommé HABISOL (« Habitat Intelligent et Solaire »). Trois grands axes de recherche font partie de ce programme dont un porte sur l'intégration des énergies renouvelables, notamment la filière photovoltaïque. C'est au sein de cet axe de recherche qu'a pris place le projet AmiCIS (Adaptation du contact arrière de molybdène et des interfaces pour les photopiles à base de jonction CIS/couches tampons alternatives) au sein duquel collaborent les partenaires suivants : l'IRDEP, le GPM, 44Solar et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse.

Le travail présenté ici a été réalisé dans le cadre d'une thèse CIFRE entre l'entreprise 44Solar, fabricant industriel de machines de dépôt de CIGSe par co-évaporation et l'Université de Nantes (laboratoire IMN) afin d'étudier l'influence des modifications du substrat de molybdène sur la croissance de CIGSe et les performances des cellules solaires qui en découlent, et d'aboutir à la définition d'un molybdène standard.

Chapitre 1

Positionnement de la problématique dans l'état de l'art

CHAPITRE 1 POSITIONNEMENT DE LA PROBLÉMATIQUE DANS L'ÉTAT DE L'ART

L'objectif de ce chapitre est de présenter dans un premier temps un état de l'art rapide du fonctionnement d'une cellule solaire classique, à base de silicium cristallin, puis de transposer ces éléments au cas particulier des cellules solaires à base de CIGSe faisant l'objet de cette thèse. Ensuite, il sera traité de l'importance du substrat dans la fabrication des cellules à base de CIGSe avec notamment des informations sur la structure chimique du verre qui va nous servir de substrat par la suite.

1.1 Cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin

Dans cette partie, le but n'est pas de réaliser une description approfondie du fonctionnement d'une cellule solaire mais simplement de mettre en avant les points essentiels nécessaires à la compréhension. Des détails plus approfondis peuvent être trouvés dans de nombreux ouvrages à caractère pédagogique (A. Ricaud ; M. Green) [1][2].

1.1.1 Conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique propre à certains objets qui produisent de l'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Ce phénomène a été mis en évidence en 1839 par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel (1820-1891) [3]. Une cellule solaire est un dispositif qui utilise cet effet pour produire de l'électricité sous forme de courant continu lorsqu'il est exposé à la lumière.

Pour qu'il y ait conversion photovoltaïque le dispositif doit réaliser trois fonctions :

- 1) *absorber les photons du rayonnement incident et générer des charges libres,*
- 2) *séparer les charges libres photogénérées,*
- 3) *collecter et extraire les porteurs générés dans un circuit extérieur.*

Absorption de photons

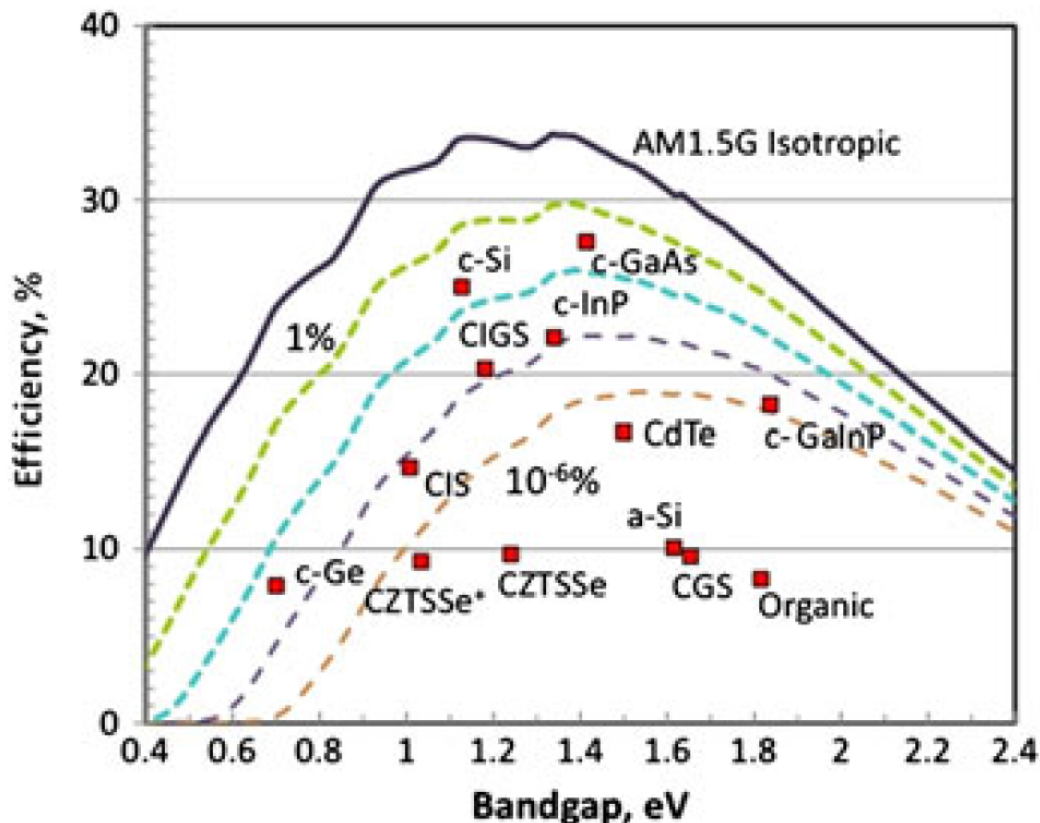
Le rayonnement solaire est une onde électromagnétique assimilable à des particules (photons) dont la quantité d'énergie est inversement proportionnelle à la longueur de l'onde qui lui est associée. L'absorption de ces photons est réalisée par un semi-conducteur, appelé absorbeur, ayant la capacité d'absorber l'énergie ($h\nu$) des photons incidents d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite (E_g).

Si $h\nu > E_g$: l'énergie des photons incidents est suffisante pour exciter les électrons de la bande de valence et les faire passer vers la bande de conduction en laissant un trou derrière eux. Le surplus d'énergie ($h\nu - E_g$) est perdu par thermalisation par l'électron dans la bande de conduction, ce qui a pour effet d'échauffer le matériau.

Si $h\nu < E_g$: l'énergie des photons incidents est inférieure à l'énergie de la bande interdite (E_g) du matériau ; les électrons du matériau ne sont pas excités et restent dans la bande de valence.

Le matériau le plus connu et le plus utilisé est le silicium cristallin, il représente aujourd'hui

90 % de la production des cellules. Le reste de la production est principalement constitué de semi-conducteurs en couches minces dont nous parlerons ensuite. Chaque absorbeur (semi-conducteur) possède une largeur de bande interdite singulière ; le rendement de conversion théorique propre à chacune d'elle présenté en Figure 1-1 montre une gamme de largeurs de bande interdite comprises entre 1,0 eV et 1,6 eV qui permet d'atteindre les meilleurs rendements.



Séparation des charges

La séparation des charges (électrons et trous) et leur extraction vers les électrodes collectrices est réalisée par l'union d'un semi-conducteur de type n avec un semi-conducteur de type p, respectivement donneur et accepteur d'électrons [1]. On parle de jonction p-n comme présenté en Figure 1-2. Dans le cas du silicium il s'agit d'une homojonction, les deux semi-conducteurs p et n

étant de même nature.

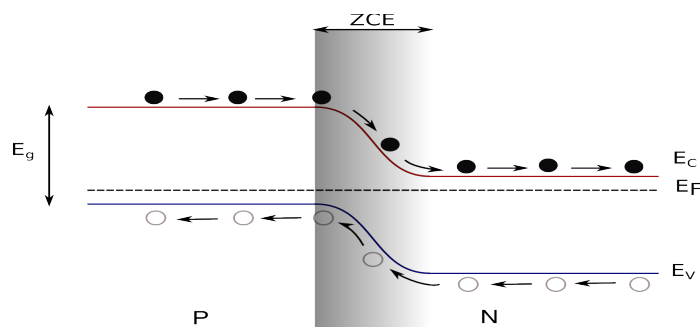


Figure 1-2: Jonction p-n

La mise en contact de ces semi-conducteurs va induire la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser localement la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Les porteurs majoritaires de la zone n (électrons) diffusent vers la zone p laissant des ions fixes positifs alors que les porteurs majoritaires de la zone p (trous : h^+) diffusent vers la zone n laissant des ions fixes négatifs. Ces charges fixes créent un champ électrique qui s'oppose à ce courant de diffusion. La situation trouve un équilibre et il apparaît une zone de charge d'espace (ZCE), dépourvue de charges mobiles au sein de laquelle règne un champ électrique (à l'équilibre).

Collecte des porteurs

Le champ électrique dans la ZCE va séparer les porteurs photogénérés dans cette zone et les extraire vers la zone de porteurs majoritaires, où la probabilité de recombinaison est très faible. Les paires électrons/trous générées à distance de la jonction pourront également être collectées si leur longueur de diffusion est suffisamment importante pour atteindre la ZCE. Les charges générées sont collectées et injectées dans un circuit extérieur par l'intermédiaire des électrodes conductrices placées à chaque extrémité des matériaux p et n.

1.2 Cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2

Les cellules solaires à bases de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe) sont, parmi les technologies couches minces, celles permettant d'atteindre les meilleurs rendements. Le record actuel en laboratoire est de 20,4 % [5], réalisé récemment sur substrat souple polyimide par le laboratoire suisse EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology). Il était de 20,3 % sur verre [6] depuis 2011, détenu par le laboratoire allemand ZSW (Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff) situé à Stuttgart (par co-évaporation de l'absorbeur sur un substrat de verre/molybdène).

Ces cellules solaires satisfont les trois mêmes principes qu'une cellule standard à base de silicium.

1.2.1 Conversion photovoltaïque

Absorption de photons

L'absorption des photons est réalisée par le CIGSe. C'est un composé I-III-VI₂ qui cristallise dans la structure chalcopyrite et dont le rapport des éléments III (In/Ga) permet d'ajuster le gap du matériau entre 1,02 eV et 1,67 eV [7].

Son coefficient d'absorption ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) et son gap direct lui permettent d'absorber la plus grande partie du spectre solaire après quelques micromètres d'épaisseur (2 μm) ; d'où l'utilisation de couches minces. Ce semi-conducteur a un dopage de type p essentiellement lié à la présence de lacunes de cuivre (V_{Cu}) et à la présence de sodium [8].

La méthode de synthèse permettant d'atteindre les meilleurs rendements de nos jours en laboratoire est la co-évaporation sous vide ; la procédure de dépôt sera détaillée dans le chapitre 3.

Séparation des charges

La séparation des charges est réalisée par une hétérojonction entre l'absorbeur CIGSe de type p et une couche tampon habituellement à base de sulfure de cadmium (CdS) de type n déposée par bain chimique. Du point de vue optique, la couche de CdS n'est pas idéale car avec un gap de 2,42 eV elle absorbe une partie des photons de longueur d'onde inférieure à 520 nm qui ainsi ne servent pas à la photogénération des porteurs. Cette jonction reste cependant celle qui permet d'obtenir les meilleurs rendements de conversion.

Collecte des porteurs

La collecte des porteurs préalablement séparés par la jonction p-n est assurée par des contacts conducteurs placés en face avant et arrière de la cellule.

En face avant, c'est un oxyde transparent conducteur (OTC) qui permet de collecter les électrons ; il est également appelé fenêtre optique car il doit être transparent sur la gamme spectrale utile à l'absorbeur.

Ce contact est composé d'une première couche d'oxyde de zinc intrinsèque (i-ZnO, $E_g = 3,3$ eV) de 50 nm puis d'une couche conductrice d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al, $E_g = 3,4$ eV) ; toutes les deux sont généralement déposées par pulvérisation cathodique Radio-Fréquence (RF). La résistance carrée de cette bicouche est d'environ $10 \Omega/\square$ pour un module et peut atteindre quelques dizaines d' $\Omega/\square$ pour une cellule.

Le contact en face arrière (contact arrière) assure la collecte des porteurs (trous) générés dans l'absorbeur et les injecte dans un circuit extérieur. Cette couche est habituellement constituée de molybdène. C'est une couche qui doit être conductrice, former un contact ohmique avec la couche absorbante, résister aux conditions de dépôt de l'absorbeur (haute température, atmosphère sélénisée) et être mécaniquement stable sur le substrat.

L'empilement typique d'une cellule solaire à base de CIGSe est présenté en Figure 1-3 , le diagramme de bande énergétique de la jonction p-n créé est représentée en Figure 1-4. Il est à noter que, contrairement au cas du silicium cristallin, ce type de cellule nécessite la présence d'un substrat servant de support mécanique à l'ensemble de la structure.

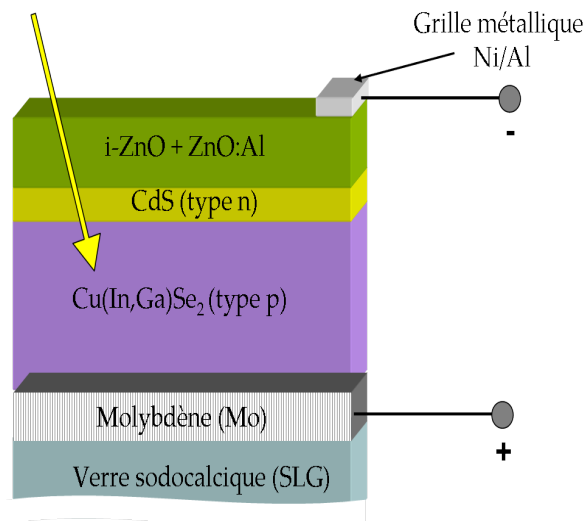


Figure 1-3 : Empilement typique d'une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se_2

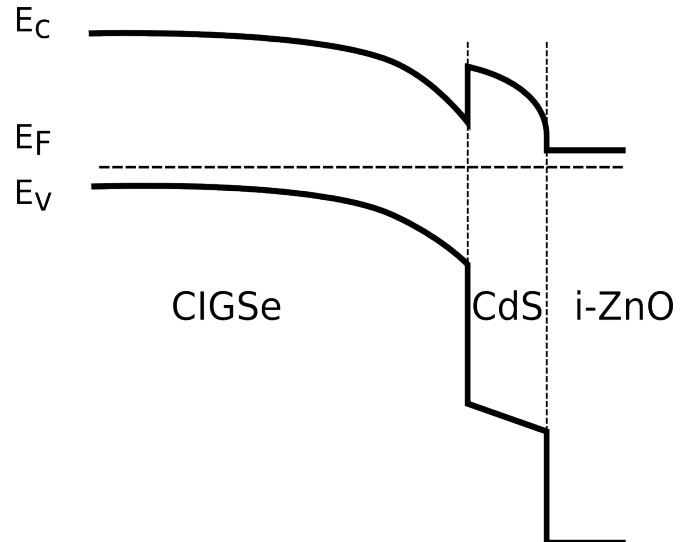


Figure 1-4 : Diagramme de bande énergétique d'une jonction CIGSe/CdS/ZnO

Le substrat

Le cahier des charges pour choisir le type de substrat peut être dicté par des critères économiques et/ou par des choix technologiques qui dépendent du marché cible et des contraintes relatives aux conditions de fabrication de la cellule. Dans la majorité des cas, le substrat doit être plan, isolant, stable thermiquement et chimiquement aux conditions de dépôt. Le substrat peut avoir des effets de différentes natures sur les propriétés des couches minces de CIGSe, on peut les classer en trois catégories :

- *expansion thermique,*
- *effets chimiques par la diffusion d'impuretés (bénéfiques dans le cas du sodium provenant du verre ou destructeurs dans le cas de l'acier inoxydable),*
- *influence de la surface sur la nucléation.*

Après dépôt de l'absorbeur, lorsque le substrat et la couche mince sont encore à la température de croissance, on peut considérer que la contrainte dans la couche mince de CIGSe est faible. Par contre après refroidissement, la différence de température de 500 à 600 °C peut engendrer une certaine contrainte pour la couche de CIGSe si le coefficient d'expansion thermique est différent de celui du substrat. L'utilisation de verre sodocalcique entraîne une nette amélioration des performances photovoltaïques par rapport à un substrat plus noble ; dans un premier temps cette

1.2 Cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂

amélioration a été attribuée à la bonne adéquation entre le coefficient d'expansion thermique du verre sodocalcique et celle du CIGSe (toutes les deux de $9.10^{-6}.K^{-1}$). Cependant, il a été clairement démontré plus tard que cette adéquation n'est pas responsable de l'amélioration des performances [9] mais que la présence de sodium est responsable de ces améliorations. Le sodium joue un rôle important dans les performances de la cellule en augmentant la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF) [8][9], et la conductivité de la couche de CIGSe.

Les différents substrats rencontrés dans la communauté du CIGSe aujourd'hui sont le verre, le polyimide, et l'acier inoxydable. Le rendement record sur un substrat de verre est de 20,3 % [6], il vient d'atteindre 20,4 % [5] sur substrat souple en polyimide (il était de 18,7 % [10]) et de 17,9 % sur feuille souple en acier inoxydable [11]. Ces rendements sont tous obtenus après incorporation de sodium d'une manière ou d'une autre au sein de la couche de CIGSe à un moment donné.

Le substrat polyimide tolère une température maximale de 500 °C ; cette température conduit habituellement à une baisse des performances de la cellule solaire sur les substrats de verre.

	Verre	Polyimide	Acier Inoxydable
Température maximale	600 °C	500 °C	Très haute
Avantages	Apport spontané de sodium	Souple Léger	Souple
Inconvénients	Poids, inhomogénéité du verre	Température de chauffe limitée Cher	Source de diffusion d'impuretés destructrices Nécessité d'une barrière isolante
Meilleurs rendements	20,3 % [6]	18,7% [10] 20,4 % [5]	17,9 % [11]

Tableau 1: Caractéristiques des différents substrats utilisés dans le monde du CIGSe et performances associées

Le verre sodocalcique est le substrat permettant d'obtenir les meilleurs rendements en laboratoire actuellement, c'est par ailleurs ce substrat qui sert de support à la croissance des couches au laboratoire. Cependant, ce substrat ne joue pas qu'un rôle de support mécanique. Sa nature chimique en fait un matériau qui n'est pas inerte et peut interagir avec les couches minces qu'il va supporter. Il apparaît donc important de bien en connaître les propriétés, c'est l'objectif du paragraphe suivant.

1.3 Présentation du substrat utilisé

Certains oxydes peuvent former un verre par une simple élévation à très haute température. Ces oxydes forment le squelette du verre, ils sont appelés « oxydes formateurs de réseau ». Ils sont combinés avec d'autres éléments dits « modificateurs de réseau ou fondants » et des stabilisants.

Le verre est donc composé de trois éléments principaux :

- *Des oxydes formateurs de réseau (vitrifiants)*

Ce sont des oxydes (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5) qui conduisent à la formation d'un verre par refroidissement.

La silice (SiO_2) est le composant principal du verre et représente environ 70 % de la masse totale. L'anhydride borique (B_2O_3) diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques. Le point de fusion de ces oxydes est élevé (1730 °C pour SiO_2 et 2300 °C pour B_2O_3) [12].

- *Des fondants qui abaissent la température de fusion des oxydes formateurs*

L'ajout de fondants permet d'abaisser la température de fusion du mélange (économie d'énergie) et de faciliter les possibilités de travail. Les fondants sont des alcalins, très réactifs, qui n'existent pas à l'état naturel. On les trouve sous forme d'oxydes alcalins :

- L'oxyde de sodium (Na_2O) : il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre, la résistance aux agents atmosphériques ainsi que le coefficient de dilatation. Il est utilisé pour le verre industriel.

- L'oxyde de potassium (K_2O) : il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et le rend doux à la taille, mais diminue sa résistance chimique.

- L'oxyde de magnésium (MgO) : il est utilisé sous forme de dolomite (calcium+magnésium). Il est indispensable pour le verre flotté, le verre à vitre. Il abaisse la température de fusion et augmente la résistance aux agents chimiques.

- *Des stabilisants qui modifient les propriétés physiques du verre*

Les oxydes alcalins ajoutés ont un effet négatif sur la durabilité chimique des verres de silice (rupture de liaison Si – O et apparition d'un oxygène non pontant), c'est pourquoi des carbonates (alcalino-terreux) sont ajoutés.

- L'oxyde de calcium (CaO) : il augmente la résistance chimique du verre ainsi que son éclat tout

en diminuant sa solubilité.

- L'oxyde de zinc (ZnO) : il augmente l'éclat et l'élasticité. Toute propriété d'un verre (teinte, durabilité, opacité aux RX...) peut être modifiée de manière continue par une modification de composition.

Le silicate, l'alcalin et le stabilisant mélangés et portés à haute température fusionnent ensemble. Le mélange est ensuite refroidi rapidement pour former une structure rigide, mais sans pour autant avoir le temps de créer une structure cristalline régulière. Le verre est donc un matériau amorphe.

La composition du verre et la vitesse de refroidissement varient en fonction de l'application et de l'utilité finale du verre. Les quelques oxydes en quantité mineure qui peuvent apparaître lors d'une analyse de composition sont le plus souvent issus d'impuretés provenant des minerais de départ.

Parmi les verres utilisés comme substrat, on rencontre habituellement le verre sodocalcique et le verre borosilicate.

Le verre borosilicate comme l'indique son nom contient en plus de la silice du bore qui sert de formateur de réseau. Le bore diminue le coefficient d'expansion thermique et rend le verre très résistant aux chocs thermiques et à la corrosion chimique. Ce verre ne contient pas d'impuretés alcalines et présente peu d'imperfections structurales ; son coefficient d'expansion thermique est de $4.10^{-6}.K^{-1}$.

Le verre sodocalcique est le verre le plus connu, c'est le plus utilisé dans la fabrication du verre plat et du verre d'emballage. On l'utilise comme substrat pour son prix bon marché par rapport à d'autres verres mais également pour son coefficient d'expansion thermique en bonne adéquation avec celui de la couche mince de CIGSe. De plus, l'ajout du fondant Na_2O lors de sa fabrication lui donne la particularité de contenir des ions sodium mobiles dans son réseau, bénéfiques pour la croissance et les performances du CIGSe. Ce verre n'est donc pas un simple substrat, il participe activement aux performances de la cellule par la fourniture de sodium au cours du dépôt [8][9].

		Verre sodocalcique	Verre borosilicate
Formateurs de réseau	SiO ₂ , GeO ₂ , B ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , P ₂ O ₅	SiO ₂	SiO ₂ , B ₂ O ₃
Fondants	Na ₂ O, K ₂ O, MgO	Na ₂ O, MgO, K ₂ O	
Stabilisants	CaO, ZnO, Fe ₂ O ₃ , PbO, Al ₂ O ₃	CaO, Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Coefficient d'expansion thermique		9.10 ⁻⁶ .K ⁻¹	4.10 ⁻⁶ .K ⁻¹

Tableau 2: Principales caractéristiques des verres sodocalcique et borosilicate

Les substrats de verre de référence utilisés dans cette thèse sont des lames de microscope de verre sodocalcique. La composition atomique, mesurée par EDX est la suivante :

SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃
72,2 %	14,1 %	6,4 %	4,3 %	1,2 %	1,2 %

Les propriétés surfaciques du verre ont tendance à évoluer dans le temps car les ions sodium qui sont mobiles diffusent spontanément vers la surface. Afin de limiter au maximum les effets du vieillissement du verre, une procédure de nettoyage rigoureuse est suivie avant chaque dépôt de molybdène et est décrite ci-dessous. Il existe également d'autres types de nettoyage plus agressifs [13].

Procédure de nettoyage utilisée

Les lames de verre sont placées dans des paniers permettant de les tenir séparées et de les manipuler sans contact. Un premier lavage à froid est réalisé dans un bac à ultrason, avec une solution savonneuse de nettoyage pour les produits électroniques diluée. Cette même solution est ensuite chauffée pour réaliser un deuxième cycle de lavage à chaud.

Suivent quatre rinçages à chaud dans de l'eau déionisée (renouvelée chaque fois) et sous ultrasons pour éliminer toutes traces de savon résiduelles sur les substrats. Entre chaque rinçage les substrats et paniers sont également rincés sous un jet d'eau déionisée.

Le séchage s'effectue sous un flux d'azote. Les substrats ainsi nettoyés et séchés sont directement introduits et mis sous vide dans le bâti qui servira pour le dépôt du contact arrière de molybdène.

1.4 Problématique de la thèse

Cette thèse a pour objectif la synthèse de couches minces de molybdène directement sur substrat de verre sodocalcique pour une utilisation en tant que contact arrière dans les cellules solaires à base de CIGSe co-évaporé. Le verre ainsi utilisé ne sert pas simplement de support mécanique, il participe activement à la formation de la cellule par l'apport de composés sodés. Un moyen de maîtriser la diffusion de ces éléments repose sur la synthèse de couches de molybdène à perméabilité contrôlée.

Le premier objectif sera donc d'étudier l'influence des conditions de croissance de la couche de molybdène sur ses propriétés microstructurales, compositionnelles et électriques. Ensuite, l'influence des propriétés des couches minces de molybdène sur la croissance de CIGSe par co-évaporation sera étudiée dans le but de définir un contact arrière dit standard. Enfin, une analyse fine des propriétés optoélectroniques des cellules déposées sur différents types de molybdène permettra d'expliquer les différents comportements observés.

Chapitre 2

Dépôt du contact arrière de molybdène

CHAPITRE 2 DÉPÔT DU CONTACT ARRIÈRE DE MOLYBDÈNE

Avant cette thèse, le contact arrière de molybdène était la seule couche mince du dispositif photovoltaïque qui n'était pas synthétisée au laboratoire ; ses propriétés peuvent pourtant avoir une importance fondamentale sur la croissance et les performances des cellules à base de CIGSe déposé par co-évaporation.

Suite à l'acquisition d'un bâti permettant le dépôt de cette couche de molybdène, deux axes scientifiques émergent :

1 - mettre en évidence et comprendre l'influence de la modification des paramètres de dépôt de cette couche sur les propriétés électroniques des cellules solaires.

2 - mettre au point un substrat verre/molybdène permettant de réaliser des cellules solaires à base de CIGSe sur une base de 17 % de rendement avec le procédé habituel de dépôt du laboratoire.

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés nécessaires à l'utilisation de couches minces de molybdène en tant que contact arrière dans les cellules solaires à base de CIGSe co-évaaporé.

2.1 Le choix du contact arrière

Le contact arrière est utilisé ici dans une configuration « substrate », c'est-à-dire qu'il sert de support à la croissance de la couche de CIGSe et doit donc résister aux conditions exigeantes rencontrées lors de sa croissance (températures élevées et atmosphère de vapeur de sélénium corrosive).

En plus de résister à ces conditions, il doit permettre d'assurer une bonne conduction électrique ; sa résistance de contact doit être faible. Des propriétés spécifiques comme la réflectivité dans une certaine gamme de longueur d'onde ou la filtration de certaines impuretés provenant du substrat peuvent être également recherchées en fonction de son cahier des charges.

Matériaux candidats

Divers matériaux ont déjà été étudiés en tant que contact arrière, notamment le chrome, le tantale, le niobium, le vanadium, le titane, le manganèse [14], le platine, l'or, l'argent, le cuivre, le molybdène [15][16] ainsi que des oxydes transparents conducteurs (OTC) [17].

a) Résistance aux conditions de dépôt

Le chrome et le vanadium réagissent avec le sélénium durant le dépôt de l'absorbeur, tout comme le titane et le manganèse qui eux sont entièrement consumés par réaction chimique, ces éléments ne sont donc pas de bons candidats pour une utilisation comme contact arrière dans une configuration « substrate » tout comme les OTC testés par l'équipe de Nakada [17] qui se dégradent à haute température. Le tungstène, le molybdène, le tantale et le niobium sont moins dégradés durant la croissance de l'absorbeur CIGSe. Ces substrats n'ont pas d'influence sur la taille des grains du CIGSe.

b) Ohmicité

La formation d'un contact peu résistif permet d'extraire au mieux les porteurs majoritaires (trous) de la zone dopée p du CIGSe et ainsi de minimiser les recombinaisons pouvant avoir lieu à l'interface CIGSe/Molybdène avec les porteurs minoritaires (électrons). La formation d'une couche sélénée favoriserait la formation d'un contact ohmique entre la couche conductrice et le semi-conducteur, celle-ci est détectée par EDX pour les dépôts sur molybdène, tantale et niobium [14].

c) Réflectivité

Un indice de réflectivité important du contact arrière permet de minimiser les pertes optiques

pour les longueurs d'onde $\lambda > 700$ nm. La réflectivité optique du tantale et du niobium est meilleure que celle du tungstène et du molybdène ; cette propriété est à prendre en considération dans le cas d'absorbeurs fins mais ne constitue pas un critère de choix dans cette thèse. L'argent est également un très bon réflecteur métallique dans la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse, malheureusement l'argent n'est pas applicable comme contact arrière à cause de sa forte mobilité dans l'absorbeur CIGSe [14].

d) Adhésion

Il n'est pas mentionné de problème particulier d'adhésion pour ces couches sauf pour le tantale qui nécessite au préalable le dépôt d'une couche de chrome comme couche d'accroche. Dans le tableau 3 sont regroupées les différentes propriétés des matériaux précédemment énoncés.

	Cr	Ta	Nb	V	Ti	Mn	Ni	Au	Ag	Cu	Mo	W	OTC
Résiste à haute température en présence de sélénium	☹	☺	☺	☹	☹	☹					☺	☺	☹
Bonne adhésion sur le verre	☺	☹	☺								☺	☺	
Ohmicité avec CIGSe		☺					☺	☺			☺		
Bon réflecteur		☺						☺	☺		☹	☹	

Tableau 3: Récapitulatif des différents matériaux déjà testés comme contact arrière en fonction des données disponibles

Conclusion partielle

Malgré une réflectivité faible, le molybdène est le matériau majoritairement utilisé pour les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 pour sa relative stabilité à la température de dépôt du CIGSe, sa résistance aux alliages de cuivre, d'indium, de gallium, et sa faible résistance de contact. Il est également utilisé pour son rôle fondamental de filtre envers certains composés appartenant au substrat (composés sodés dans le verre sodocalcique, fer dans les feuilles d'acier).

2.2 Le molybdène

Son nom provient du grec « molybdos » signifiant *qui ressemble au plomb*, car jusqu'à la seconde moitié du XVIII^{ème} siècle, il a été confondu avec le graphite et le plomb. En 1778, Carl Wilhem Scheele identifie le molybdène en le séparant du plomb, il isole l'oxyde MoO_3 et la molybdénite MoS_2 . En 1882 Peter Jacob Hjelm parvient à séparer le métal par la réduction de l'oxyde par le carbone, mais le métal obtenu est impur. Il faut attendre les travaux d'Henri Moissan sur les hautes températures en 1894 pour maîtriser l'extraction du métal pur [18].

2.2.1 Caractéristiques physiques générales

Le molybdène (Mo) est le 42^{ème} élément du tableau périodique, situé dans le même groupe que le chrome et le tungstène. Sa masse molaire est de $95,96 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa densité de $10,22 \text{ g.cm}^{-3}$. C'est un matériau réfractaire, avec une température de fusion élevée et un grand module d'élasticité. Il a un faible coefficient de dilatation thermique et des coefficients élevés de conductivité électrique et de transmission thermique. Dans le Tableau 4 sont répertoriées ses principales grandeurs physiques.

Résistant à la corrosion et stable chimiquement, il s'allie facilement à d'autres métaux pour en améliorer la dureté et la résistance à la chaleur.

Numéro atomique	42
Masse atomique	$95,96 \text{ g.mol}^{-1}$
Structure électronique	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^4(5s)^2$
Structure cristallographique	Cubique faces centrées
Paramètre de maille	$a = 3,1470 \text{ \AA}$
Densité	$10,22 \text{ g.cm}^{-3}$
Température de fusion	2623°C
Coefficient d'expansion thermique	$4,8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 25°C
Conductivité thermique	$138 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 20°C

Tableau 4: Caractéristiques physiques du molybdène métallique

Avec ses 6 électrons de valence, on peut le retrouver sous de nombreux degrés d'oxydation allant de +II à +VI [19]. Il a la capacité de former des composés avec des ligands organiques et inorganiques, particulièrement avec les ions donneurs formés à partir des atomes tels que l'oxygène, le soufre, le fluor et le chlore.

2.2.2 Ressources et exploitation

Les réserves mondiales actuelles sont estimées à 10 millions de tonnes et les ressources identifiées presque au double (19,4 millions de tonnes) [20]. La Figure 2-1 représente l'évolution de la production et de la consommation mondiale de molybdène ainsi que son prix. En 2011 son exploitation a été de 240 000 tonnes, avec un prix d'environ 35\$ par kilo. Sur cette production, seulement 6 % est utilisé comme molybdène métal ou alliages de molybdène (15 000 tonnes en 2008) dont 60 % dans le secteur des poudres [19].

Parmi les 9 000 tonnes de poudre produites, 2 000 tonnes sont utilisées pour la production d'écran LCD et de panneaux photovoltaïques. Voir en annexe.

Le molybdène n'est pas un matériau rare, son exploitation pour une utilisation comme contact arrière représente moins de 1 % de la production mondiale annuelle.

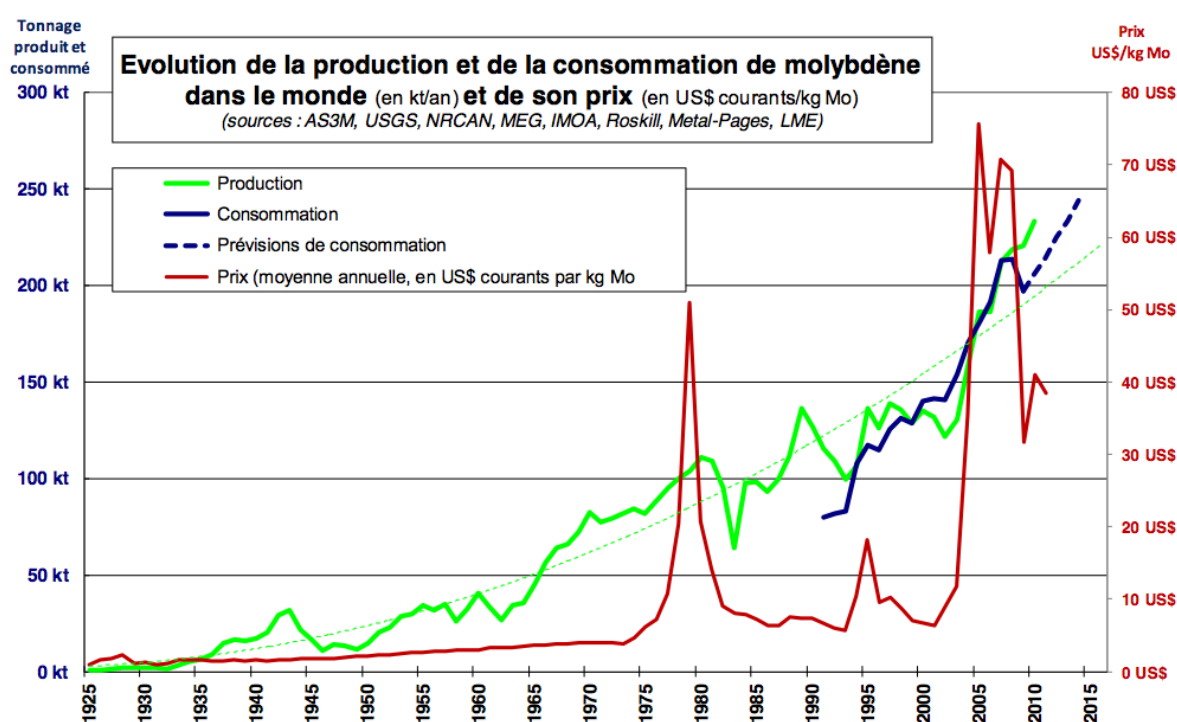


Figure 2-1: Evolution de la production, de la consommation et du prix du molybdène de 1925 à 2011 [20]

2.2.3 Utilisations

Sa haute température de fusion, son fort module d'élasticité, sa grande résistance aux hautes températures, sa bonne conductivité thermique, sa grande résistance à la corrosion, sa chaleur

2.2 Le molybdène

spécifique basse et son faible coefficient d'expansion thermique font qu'il est apprécié dans de nombreux domaines et applications. [21]

- *Dans l'industrie électrique, il est utilisé pour sa résistance aux hautes températures et sa température de fusion élevée (support de filament dans les lampes à incandescence, résistance chauffante dans les fours électriques) ou encore sa grande résistance à l'érosion (contact électrique, électrode). Pour l'électronique, il constitue un substrat parfait pour sa conductivité thermique élevée et sa faible dilatation thermique en adéquation avec les matériaux semi-conducteurs utilisés. Les densités de puissance élevées et le flux électrique à travers les diodes de puissance et les transistors génèrent de la chaleur ; utilisé comme embase, il dissipe la chaleur de manière fiable [22]*
- *Dans l'industrie de l'aviation et de l'armement, il est utilisé pour la fabrication de missiles et de turbines d'avion qui nécessitent une bonne résistance aux chocs thermiques (gradient de températures très important), une résistance accrue à la fatigue ainsi qu'une résistance chimique envers le carburant utilisé.*
- *Dans l'industrie du métal, on le retrouve en tant qu'outils de découpe et de perçage ou encore d'agitateur et de moule. Il résiste à des températures extrêmes ainsi qu'à la corrosion agressive des métaux et verres en fusion. Cela lui confère une durée de vie remarquable par rapport aux autres matériaux.*
- *Dans l'industrie de l'énergie nucléaire, le molybdène est utilisé dans les échangeurs thermiques, tuyauterie, écran de protection thermique et dans des éléments de la structure. C'est un des métaux réfractaires les plus prometteurs pour sa résistance aux liquides métalliques comme le sodium, le bismuth, le lithium ou le sodium-potassium impliqués dans certains réacteurs à sels fondus.*

2.3 Dépôt du contact arrière par pulvérisation cathodique

Les procédés de dépôt en phase vapeur (PVD) constituent un ensemble de techniques disponibles pour la synthèse de revêtements de surface. Ces dépôts sont réalisés sous atmosphère raréfiée et doivent répondre à trois étapes : la création d'une vapeur métallique à partir d'une source (ou cible), son transport au sein d'un réacteur et sa condensation sur la surface du substrat à revêtir. Dans le cas du molybdène qui est un matériau réfractaire, on peut obtenir cette vapeur métallique par la pulvérisation ou par un canon à électrons [23]. Par la suite, on s'intéresse au principe de base de la pulvérisation cathodique avant de réaliser une présentation du bâti de dépôt utilisé au sein du laboratoire.

2.3.1 Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide qui consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par bombardement avec des ions énergétiques. La polarisation négative de la cible dans une atmosphère raréfiée d'argon permet la création d'un plasma. La différence de potentiel présente entre l'anode et la cathode accélère les ions Ar^+ présents dans le plasma jusqu'à la cible où il y a impact. Par transfert d'énergie, les atomes composant la cible sont éjectés dans diverses directions. Les particules éjectées en direction du substrat se condensent et participent à la croissance de la couche. Le rendement de pulvérisation définit le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident et croît de façon assez linéaire avec l'énergie de l'ion. Le rendement de pulvérisation du molybdène est plutôt faible (0,8 à 400 eV) [24]. La Figure 2-2 représente un schéma de principe du fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

Parmi les procédés de pulvérisation, on distingue les procédés Direct Courant (DC) et Radio Fréquence (RF) selon que la tension appliquée à la cible est continue ou alternative. Le procédé DC est assez simple à mettre en œuvre, mais sa tension continue d'attraction des ions ne permet de déposer que des matériaux conducteurs. Pour déposer des matériaux isolants, il faut utiliser un procédé diode RF qui permet de neutraliser les charges de surface apportées par les ions ne pouvant pas s'évacuer.

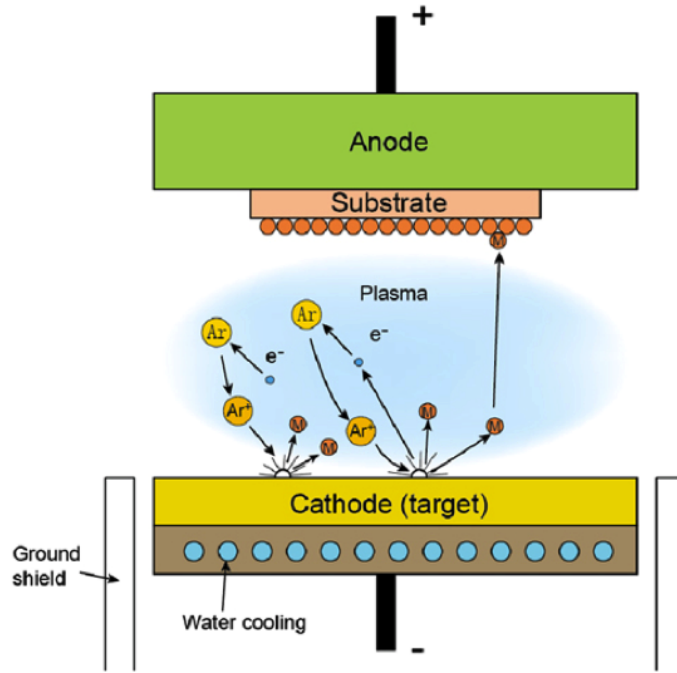


Figure 2-2: Schéma de pulvérisation cathodique [25]

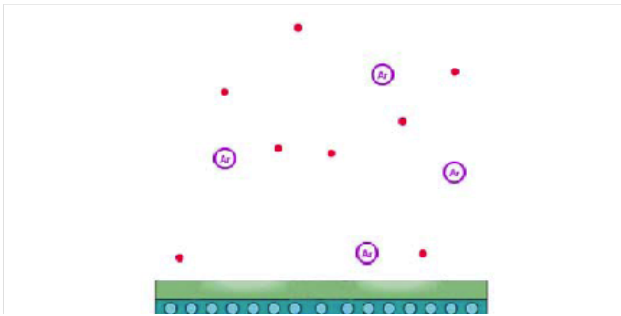


Figure 2-3 : Système sans magnétron

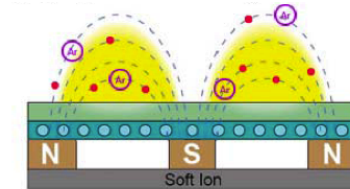


Figure 2-4: Système avec un magnétron [25]

Les problèmes majeurs de la pulvérisation diode proviennent de sa vitesse de dépôt lente et du large bombardement électronique pouvant endommager le substrat par échauffement. Le développement de la pulvérisation magnétron résout ces deux problèmes simultanément. Des aimants derrière la cathode créent un champ magnétique proche de la surface de la cible qui permet de confiner les électrons dans cette zone, voir Figure 2-4. Cette zone riche en électrons augmente la probabilité d'ionisation des molécules de gaz neutres de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi la vitesse d'érosion est grandement améliorée et la vitesse de dépôt est accélérée.

Les propriétés des couches minces déposées par pulvérisation cathodique dépendent ainsi de paramètres propres à la configuration du bâti de dépôt :

- *la pression résiduelle de l'enceinte,*
- *la distance cible substrat (la géométrie du bâti),*
- *la présence ou non d'un champ magnétique,*

mais également des conditions imposées lors du dépôt :

- *la pression du gaz réactif introduit dans l'enceinte,*
- *la puissance appliquée à la cible.*

2.3.2 Présentation du bâti de dépôt du laboratoire

La machine de dépôt est un bâti MRC-8671 composée d'un système de pompage, d'une chambre de dépôt, d'un générateur DC ainsi que de lignes d'arrivée de gaz. La gestion du pompage, du flux des gaz et de la puissance de dépôt est contrôlée par l'intermédiaire d'un automate. La chambre ne disposant pas de sas de chargement, elle est nécessairement mise à l'atmosphère pour y introduire les substrats.

a) Système de pompage

Le vide primaire est réalisé par l'intermédiaire d'une pompe à palettes permettant d'atteindre rapidement une pression de 6.10^{-2} mbar. Le pompage secondaire est assuré par une pompe cryogénique. Il y a condensation et fixation des gaz à pomper sur un adsorbant solide recouvrant les parois froides (10 K) d'un cryogénérateur. Le froid est généré par des cycles de compression/détente d'hélium à l'aide d'un compresseur. En fonctionnement normal, la température est de 10 K. Lorsque le pompage n'est plus optimal, il faut régénérer la pompe cryogénique par une remontée en température de la pompe cryogénique sous flux d'azote jusqu'à 300 K ; ceci permet de purger les molécules de gaz piégées par l'adsorbant. La pression de la pompe cryogénique se situe aux alentours de 3.10^{-7} mbar et celle dans la chambre atteint 1.10^{-6} mbar après 12 heures de pompage.

b) Chambre de dépôt

Elle est équipée d'une cible fixée sur une cathode alimentée par un générateur DC et d'un plateau

tournant. La cible est composée d'un disque de molybdène de dimension Ø8" x 6 mm collée sur une plaque support de cuivre. La distance séparant la cible du plateau tournant est de 5,5 cm. Le molybdène est d'une pureté de 99,95% en masse. Dans le rapport d'analyse figure l'ensemble des impuretés présentes, les principales étant le tungstène, l'oxygène, et le fer, avec des concentrations respectives de 0,0088 %, < 0,004 % et 0,0028 % en masse.

c) Préparation des substrats

Les substrats sont posés sur un plateau tournant. Le dépôt peut s'effectuer avec ou sans rotation des substrats sous la cible. On parle donc de mode statique lorsque les substrats sont maintenus sous la cible pendant le dépôt et de mode dynamique lorsque les substrats sont déplacés pendant le dépôt. Il est possible de faire varier la vitesse de rotation du plateau lors du dépôt dynamique.

d) Gestion du gaz argon

L'argon provient d'une bouteille d'argon dont le taux maximal d'impuretés garanti par le fournisseur est le suivant : $[H_2O] < 3 \text{ ppm}$; $[O_2] < 2 \text{ ppm}$; $[C_nH_n] < 0,5 \text{ ppm}$. Cette bouteille est reliée à l'entrée de la chambre sur un contrôleur de débit massique de gaz (Mass Flow Controller dit MFC) permettant de réguler avec précision le débit de gaz entrant dans la chambre. Ce flux est donné en SCCM (Standard Cubic Centimeter per Minute).

Deux possibilités pour régler la pression d'argon dans la chambre sont offertes :

- *imposer la pression d'argon dans la chambre, elle est mesurée par jauge MKS baratron® et agit sur le mass flow via une interface contrôlée,*
- *contrôler et imposer le débit de gaz en sccm pour s'affranchir des variations de température de la pièce.*

La puissance de dépôt, la pression d'argon dans la chambre ainsi que le temps de dépôt sont des paramètres de croissance qui influencent les propriétés de la couche mince de molybdène. L'étude des conditions de dépôt n'a pas pour but de réaliser une couche mince dont les propriétés se rapprochent le plus des propriétés du matériau massif, mais de mettre en évidence les propriétés à prendre en compte pour une application en tant que contact arrière au sein des cellules à base de CIGSe co-évaporé.

2.4 Synthèse de couches de molybdène

Cahier des charges

La couche mince de molybdène servant de contact arrière doit adhérer au substrat de verre, tout en ayant une conductivité élevée et une structure permettant à une certaine quantité de sodium de diffuser spontanément du verre vers l'absorbeur CIGSe.

Afin de rester en accord avec un développement industriel, un cahier des charges pour la croissance des couches de molybdène a été défini avec les critères suivants :

- *Sa résistivité doit être $< 1 \Omega/\square$.*
- *La couche doit adhérer sur le substrat de verre, non seulement après le dépôt de molybdène mais également durant le dépôt de CIGSe.*
- *La couche doit permettre une bonne adhésion du CIGSe.*
- *Son épaisseur doit être $< 1 \mu\text{m}$, ceci permettant de rester dans des temps de dépôt raisonnables, d'utiliser une quantité modérée de matériau et d'être dans des perspectives d'interconnexion de cellules.*
- *La couche doit pouvoir résister à l'atmosphère sélénisée précédant généralement l'apport des métaux nécessaire à la croissance du CIGSe.*

2.4.1 Etude de la conductivité

La résistivité ρ_m représente la résistivité intrinsèque du matériau alors que la résistance $R_\square$ correspond à la résistance de surface de la couche mince déposée. C'est cette dernière qui nous intéresse, on la mesure par la méthode Van Der Pauw (méthode 4 pointes) qui permet de connaître la conductivité transversale de la couche. La résistivité de surface correspond au rapport de la résistivité de la couche ρ_m avec son épaisseur comme le montre l'équation (1).

$$R_\square = \frac{\rho_m}{e} \quad (1)$$

où $R_\square$ en Ohms , ρ_m en Ohm.cm et e en cm

Le cahier des charges impose une valeur de $R_\square < 1 \Omega/\square$ et une épaisseur inférieure à $1 \mu\text{m}$. Il convient donc d'étudier et de trouver les paramètres permettant d'obtenir une résistivité ρ_m de la couche mince en accord avec ces contraintes, c'est-à-dire $\rho_{m \max} = 1 \Omega/\square \times 10^{-6} \text{ m} = 10^{-6} \Omega.\text{m}$. Les

paramètres qui vont être étudiés sont la pression d'argon et la puissance imposées durant le dépôt.

Pression argon

Dans le Tableau 5, sont reportées quelques valeurs de la résistivité de couches déposées au laboratoire pour trois pressions d'argon différentes. La couche ayant la meilleure conductivité, déposée avec une pression d'argon de 2 mTorr (mT), est à peine deux fois plus résistive que le molybdène massif. Par contre, les couches déposées à 10 et 15 mT sont respectivement entre deux et trois fois et demi plus résistives que la couche déposée à 2 mT. La pression d'argon dans la chambre lors du dépôt a donc une nette influence sur la conductivité des couches minces de molybdène déposées.

Pressions	massif	2 mT	10 mT	15 mT
Résistivité	$5,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$	$1,3 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$	$2,8 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$	$4,5 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$
Epaisseur		700 nm	850 nm	800 nm
Rcarré		$0,19 \Omega \cdot cm^{-2}$	$0,33 \Omega \cdot cm^{-2}$	$0,57 \Omega \cdot cm^{-2}$

Tableau 5: Résistivité de couches métalliques de molybdène déposées au laboratoire pour diverses pressions à une puissance de 1,0 kW

Une vue en coupe inclinée d'une couche de molybdène observée par microscopie électronique à balayage (MEB) en Figure 2-5 montre une structure polycristalline composée de grains de molybdène colonnaires orientés perpendiculairement au substrat et dont les extrémités se terminent par une pointe.

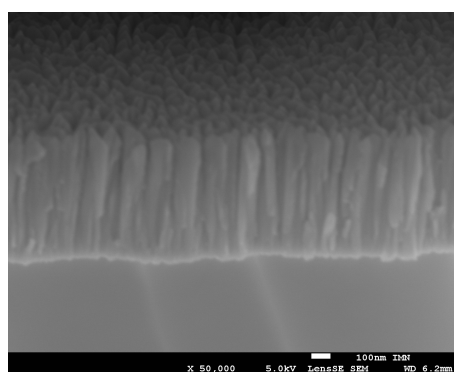


Figure 2-5: Image réalisée par microscopie électronique d'une coupe de molybdène en biais

La Figure 2-6 présente des images réalisées par microscopie électronique à transmission (MET) de l'interface formée par la croissance des colonnes de molybdènes déposées à trois pressions partielles d'argon différentes (2 mT, 10 mT et 15 mT). On peut remarquer que l'espacement entre chaque colonne est différent en fonction de la pression de gaz introduit dans la chambre lors du dépôt. Cet espacement représente moins de 1 nm sur la couche déposée à la plus faible pression, alors qu'il atteint presque 5 nm sur la couche déposée à 10 mT et quasiment 20 nm pour le dépôt à 15 mT avec une structure en forme d'écailles. Cette variation de l'espace intercolonnaire peut s'expliquer par un mécanisme de re-pulvérisation comme présenté en Figure 2-7 qui va dépendre de la pression d'argon dans la chambre.

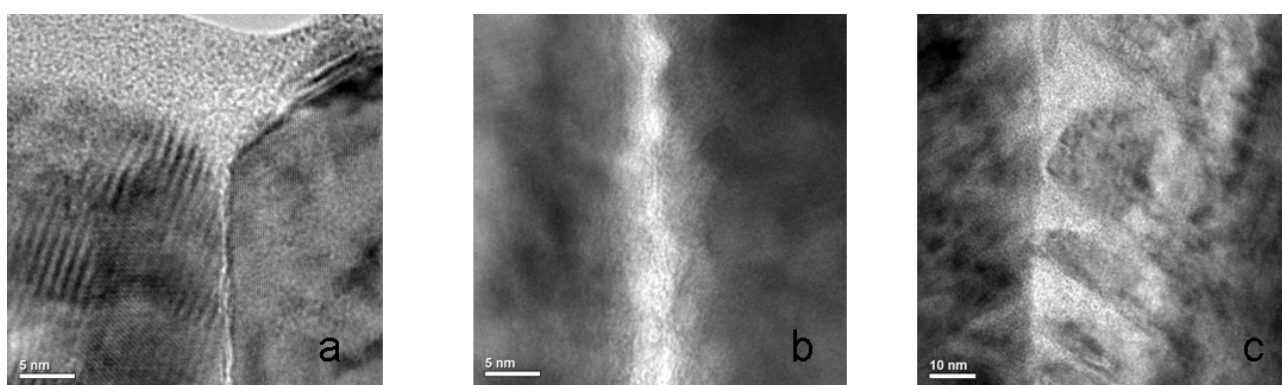


Figure 2-6: Images MET des colonnes pour des pressions déposées à : a) 2 mT b) 10 mT et c) 15 mT

L'énergie cinétique des espèces incidentes arrivant sur la couche en croissance tend à éliminer la structure colonnaire par érosion des extrémités de colonnes et à conduire ces atomes à remplir les vides inter-colonnaires pour mener à une structure beaucoup plus dense. La re-pulvérisation est d'autant plus importante que l'énergie cinétique des atomes frappant le substrat est grande et donc que le nombre de collisions subies durant le parcours des atomes entre la cible et le substrat est faible. Une pression de gaz faible va limiter les collisions, favorisant une énergie cinétique importante qui va permettre de former des couches denses, se rapprochant du matériau massif avec une faible résistivité. Une pression de gaz plus importante va quant à elle engendrer plus de collisions, conduisant à une énergie cinétique plus faible qui va avoir tendance à former des couches moins compactes.

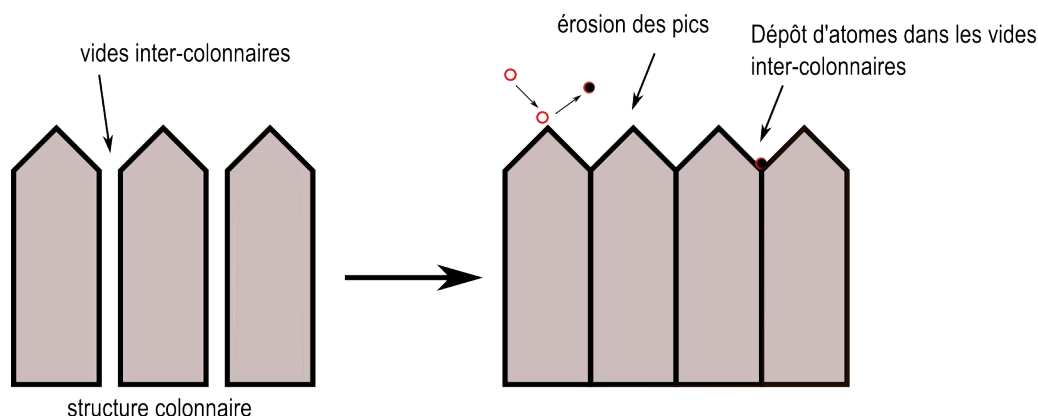


Figure 2-7: Modification d'une structure colonnaire par re-pulvérisation

Puissance de dépôt

Une augmentation de la puissance permet d'accroître la vitesse de dépôt par l'ionisation d'une plus grande quantité d'atomes d'argon. Dans le Tableau 6, on peut voir que l'augmentation de la puissance de dépôt permet également d'améliorer la conductivité des couches, principalement pour celles déposées à haute pression. La conductivité est améliorée d'un facteur 10 quand on passe d'une puissance de 270 W à une puissance de 570 W pour une pression d'argon de 25 mT, alors que pour 3 mT ces variations sont très faibles. Les couches déposées à basse pression sont très compactes et leur conductivité dépend très peu de la puissance de dépôt utilisée alors que les couches déposées à haute pression sont bien moins compactes et leur conductivité dépend fortement de la puissance utilisée durant le dépôt.

Pression d'argon	Puissance de dépôt		
	270 W	570 W	1000 W
3 mT	$\rho = 1,6.10^{-7} \Omega.m$	$\rho = 1,5.10^{-7} \Omega.m$	$\rho = 1,4.10^{-7} \Omega.m$
25 mT	$\rho = 4,0.10^{-5} \Omega.m$	$\rho = 4,0.10^{-6} \Omega.m$	$\rho = 8,0.10^{-7} \Omega.m$

Tableau 6: Résistivité de couches de molybdène synthétisées en fonction de la puissance de dépôt pour deux pressions de gaz partielle différentes

Conclusion partielle :

La modification des paramètres de dépôt entraîne des variations de la densité des couches synthétisées. Des faibles pressions de gaz durant le dépôt permettent d'obtenir des couches denses et conductrices alors que des pressions plus élevées entraînent une structure moins dense et plus résistive. La puissance de dépôt a un effet principalement sur les couches les moins compactes (i.e déposée à haute pression).

2.4.2 Etude de la morphologie et de la composition des différentes couches de molybdène

Les différences entre les couches de molybdène déposées reposent sur l'observation d'un espace intercolonnaire plus ou moins important en fonction de la pression de dépôt utilisée ; ce qui se traduit par une modification de la conductivité latérale des couches. Afin d'étudier la composition chimique de ces différentes couches de molybdène, des analyses globales par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) ainsi que des analyses localisées aux joints de grains par MET par une analyse en perte d'énergie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) ont été réalisées.

Étude de la composition globale par SIMS

Précédemment à ce travail, une étude au laboratoire sur le molybdène [26] avait conduit à qualifier la largeur de l'espace intercolonnaire par une échelle de porosité dans le but de s'affranchir des paramètres machine, non transposables d'un bâti de dépôt à un autre. Les couches déposées aux plus faibles pressions ont ainsi une porosité faible alors que celles déposées à plus hautes pressions ont une porosité plus élevée. La Figure 2-8 présente une analyse SIMS de la composition longitudinale de couches minces de molybdène dont les porosités avaient été estimées à 5 %, 11 % et 17 % pour des pressions respectivement basses, moyennes et hautes. On observe la présence d'oxygène et de sodium ; une décade sépare chacun des rapports O/Mo et Na/Mo avec une corrélation entre le taux d'oxygène et le taux de sodium présents au sein de chaque couche. La couche de molybdène déposée à haute pression d'argon contient donc une quantité plus importante d'oxygène et de sodium au sein de sa couche. Le taux d'oxygène (et de sodium) à l'intérieur d'une même couche n'est pas homogène, il varie selon trois pics distants d'un même intervalle qui peuvent correspondre à la présence de trois interfaces Mo/Mo générées lors des quatre passages successifs du substrat sous la cible au cours du dépôt en mode dynamique. Cette observation semble montrer une insertion préférentielle de l'oxygène au niveau des joints de grains du molybdène qui nécessite une analyse plus localisée pour être confirmée.

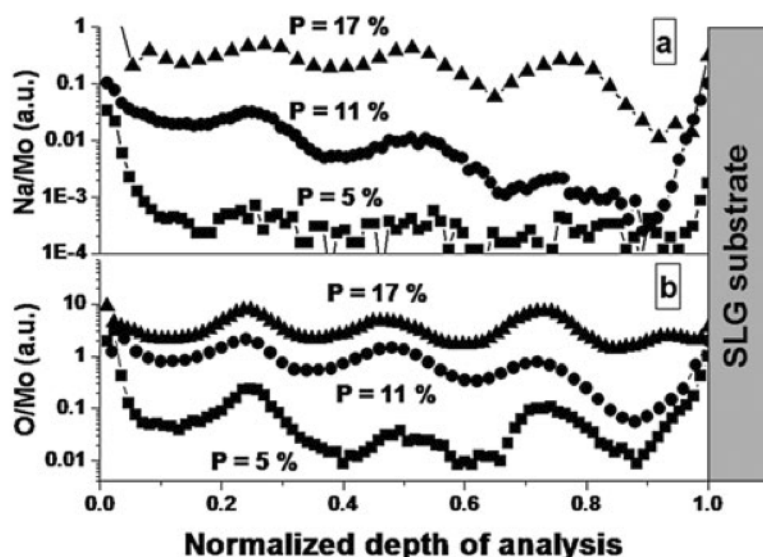


Figure 2-8: Analyses SIMS de couches déposées à différentes pressions d'argon et dont la porosité a été estimée à 5 %, 11 % et 17 % [26]

Étude des joints de grains par microscopie électronique à transmission

L'analyse SIMS a permis de réaliser un profil de la composition au sein de la couche. Cette analyse a permis de détecter en plus du molybdène, la présence d'oxygène et de sodium. Cependant, elle ne permet pas de donner de réponses précises sur l'état de liaison de l'oxygène et son emplacement au sein de la couche. Un microscope électronique à transmission (MET) équipé d'une sonde locale d'analyse permet de sonder le matériau sur différentes zones de la couche et de séparer les contributions venant du grain et du joint de grains. En Figure 2-9 sont indiqués les points où l'analyse a été effectuée (point A : colonne de molybdène, point B : joint de grains) ainsi que les spectres associés à ces deux zones. L'analyse sur la colonne de molybdène montre la présence d'une structure cristallisée avec un signal de perte d'énergie comparable à celui de référence du molybdène. Celle du joint de grains met quant à elle en évidence l'existence d'une phase amorphe. La comparaison du signal EELS avec des spectres de références permet de souligner la présence de deux phases. L'oxyde de molybdène (MoO_3) est la phase majoritaire, et on constate une faible contribution due à un molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Ce que l'on a appelé précédemment porosité ou espace intercolonnaire serait donc en fait une zone amorphe composée d'un oxyde de molybdène ou d'un molybdate de sodium et non pas d'un trou ou d'un espace vide. L'analyse SIMS comme l'analyse MET semblent toutes les deux montrer une corrélation entre la présence de sodium et d'oxygène ; il est cependant difficile de savoir si c'est la présence d'oxygène qui permet au sodium de se fixer ou si c'est la présence de sodium qui permet de fixer l'oxygène.

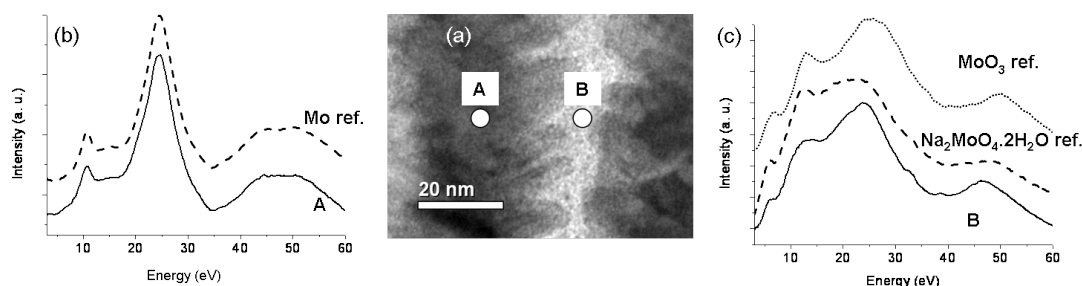


Figure 2-9: (a) Image transverse d'un film mince de molybdène déposé à une pression de 15 mTorr avec la localisation des points d'acquisition du spectre de perte d'énergie (b) Comparaison du spectre EELS acquis au point A (ligne) avec un spectre de référence EELS du Mo (ligne pointillée) (c) Comparaison du spectre EELS acquis au point B (ligne) avec un spectre de référence EELS de Na₂MoO₄·2H₂O (ligne pointillée) spectre de référence de MoO₃ (pointillé)[27]

Étude de la composition par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

La question de la présence d'oxygène, de sodium et de leur origine est d'une grande importance dans la compréhension des mécanismes de diffusion intervenant par la suite lors de la croissance du CIGSe. Afin de déterminer l'origine de l'oxygène présent dans les couches analysées, un dépôt de molybdène a été réalisé simultanément sur un substrat de verre sodocalcique (SLG), un substrat de verre borosilicate exempt de sodium (nommé Boro) et un substrat de silicium exempt d'oxygène et de sodium (Si). Le transfert des échantillons dans l'appareil XPS a été réalisé immédiatement après le dépôt du molybdène avec un temps de transfert et un contact avec l'atmosphère d'environ 1 h. Pour l'ensemble des substrats, les analyses montrent la présence d'oxygène non lié au molybdène, correspondant à de l'oxygène probablement chimisorbé durant le transfert. En Figure 2-10 sont présentés les spectres XPS du molybdène réalisés sur les différents substrats après un temps d'érosion de 7 min par canon ionique à une puissance de 4 keV sur une surface de 2,2 x 2,2 mm². D'après une calibration préalable, ce temps d'érosion a permis d'atteindre le milieu de la couche de molybdène. L'intensité des pics O1s (530 eV) et Mo3s (505 eV) est identique pour les trois échantillons, ce qui semble indiquer que l'oxygène retrouvé dans les analyses SIMS et MET ne provient pas du substrat de verre. L'hypothèse d'une adsorption d'oxygène résultant du contact à l'atmosphère est peu probable ; l'analyse ayant été réalisée après érosion.

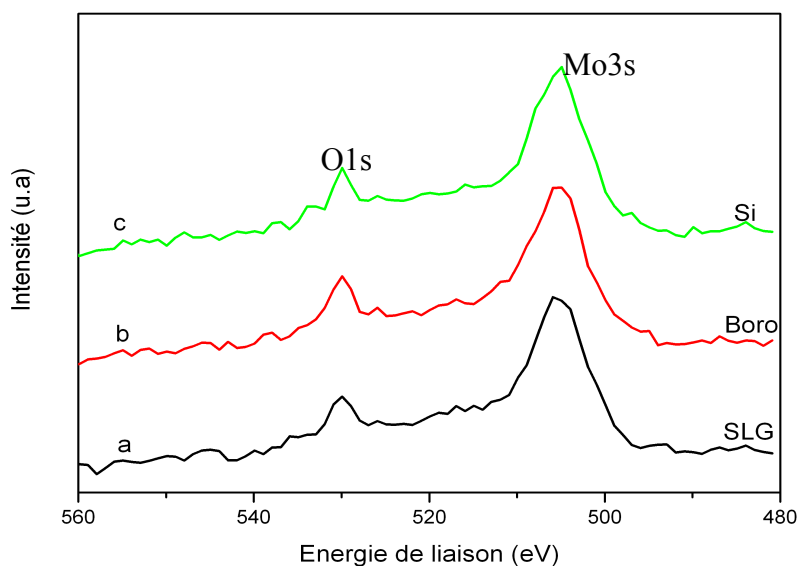


Figure 2-10: Spectres XPS après érosion du molybdène déposé sur substrat de verre sodocalcique (SLG), verre borosilicate (Boro) et silicium (Si) situé au cœur de la couche

L'oxygène pourrait donc provenir de l'incorporation d'oxygène résiduel dans la chambre lors de la croissance du molybdène. Cet oxygène s'associerait à la couche de molybdène lorsque la morphologie ou le temps nécessaire est disponible (couche poreuse ou dépôt lent), comme c'est le cas en surface de la couche lorsque le substrat n'est pas sous la cible de dépôt et permettrait d'expliquer les pics d'oxygène observés en SIMS à chaque interruption de croissance. On a vu précédemment un rapport dix entre la résistivité des couches déposées à très haute pression d'argon avec puissance de 270 W (vitesse de dépôt très lente), et celles déposées avec une puissance de 570 W qui peut s'expliquer par le temps nécessaire pour fixer et/ou incorporer de l'oxygène au cours de la croissance du molybdène.

En figure 2-11 sont présentés les pics O1s et Mo3s des molybdènes déposés sur substrat sodocalcique à des pressions d'argon de 2 mT et 15 mT, les deux spectres ayant été normalisés de façon à ce que les pics relatifs au Mo aient les mêmes intensités. Le pic O1s légèrement plus intense sur Mo_15 mT que sur Mo_2 mT semble confirmer une insertion privilégiée de l'oxygène lorsque la

pression d'argon durant le dépôt est importante, mais ne permet pas de dire sous quelle forme cet oxygène est présent.

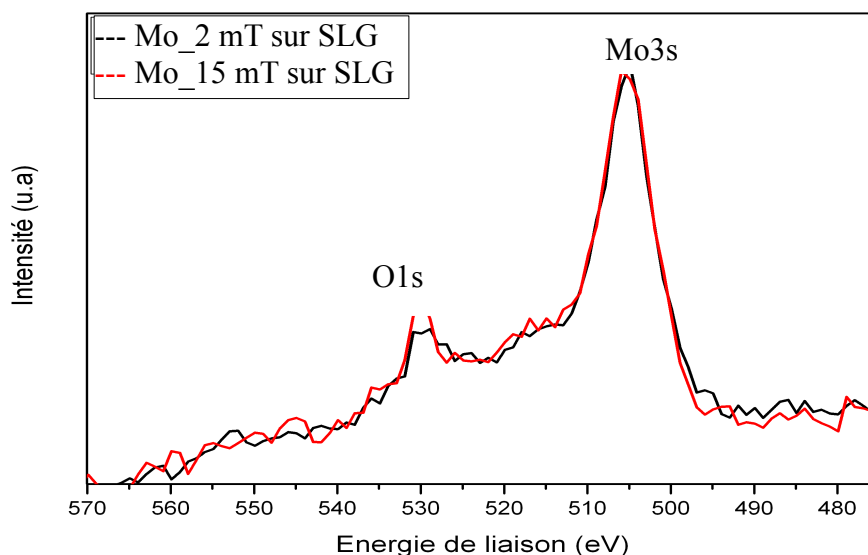


Figure 2-11: Spectres XPS des dépôts de Mo réalisés à 2 mT et 15 mT sur verre sodocalcique (SLG) faisant apparaître les pics de l'O1s à 530 eV et du Mo3s à 505 eV

Le spectre de la bande de valence du Mo_15 mT en Figure 2-12 montre une très légère augmentation du signal vers 6,5 eV. C'est dans cette gamme d'énergie que l'intensité dans le spectre de référence d'une poudre commerciale de MoO_3 est maximale ; on peut donc supposer que la contribution supplémentaire pour le Mo/SLG à 15 mT proviendrait de l'oxyde de molybdène (MoO_3). Ces résultats d'analyses XPS montrent des variations très faibles et sont à prendre avec précaution car l'érosion peut préférentiellement éroder l'espace intergranulaire moins dense que les colonnes de molybdène. Néanmoins, cette analyse permet de confirmer la tendance d'une plus grande quantité d'oxyde de molybdène présente lorsque le molybdène est déposé à haute pression pour les couches synthétisées au laboratoire.

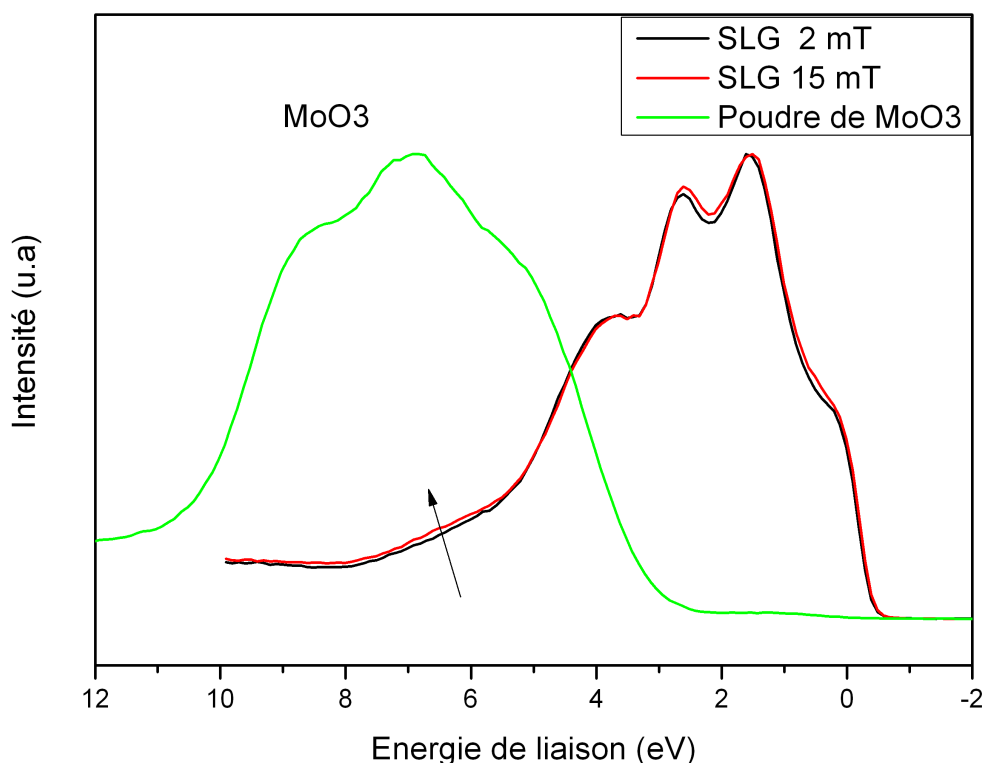


Figure 2-12 : Spectres XPS des bandes de valence du Mo_2 mT et Mo_15 mT déposée sur substrat de verre sodé. En vert la bande de valence d'une poudre commerciale de MoO₃

Sodium

L'analyse XPS sur ces couches de molybdène ne permet pas la détection du sodium juste après dépôt. Cela ne signifie pas qu'il n'y en a pas mais qu'il n'est pas possible d'en détecter ; l'outil d'analyse XPS ne permet pas en effet de détecter des éléments dont la concentration est inférieure au % atomique.

Conclusion sur les analyses fines de surfaces et d'interfaces

La présence de Na est corrélée à la présence d'oxyde de molybdène. On sait que la constante de diffusion du sodium dans le molybdène métallique est très faible : $2,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 800 °C [28] et qu'elle est plus importante dans les oxydes de molybdène. La présence de cet oxyde dans la couche de molybdène déposée favorisera la diffusion du sodium. La capacité à faire diffuser le sodium du SLG devrait donc être maîtrisable en fonction des paramètres de dépôt qui influent sur la largeur des joints de grains.

2.4.3 Modèle de conductivité électrique

L'étude de la microstructure des couches observées en MEB et en TEM, associées à l'étude chimique réalisée par perte d'énergie et XPS, montre que les couches synthétisées sont composées de colonnes de molybdène plus ou moins espacées d'une certaine quantité d'oxyde de molybdène. Les grains de molybdène sont de bons conducteurs électriques tandis que les oxydes présents aux joints de grains sont des mauvais conducteurs qui entraînent une résistance au passage du courant.

Pour le contact arrière d'une cellule solaire, la conductivité qui nous intéresse est la conductivité latérale. Elle correspond au passage du courant perpendiculairement aux colonnes d'oxyde et de molybdène et indique la facilité de transfert des électrons latéralement d'un point A à un point B de la couche. La mesure de la conductivité s'effectue par méthode quatre pointes. La résistivité de la couche Mo/SLG est surtout influencée par sa morphologie. Plus la distance entre les colonnes de molybdène est importante, plus la résistivité de la couche est grande. Cette interprétation est en accord avec les mesures du Tableau 5.

Du point de vue électrique, on peut schématiser cette structure par un circuit en série constitué de fils conducteurs représentant les colonnes de molybdène et de résistances représentant les oxydes intercolonnaires. Une illustration de ces circuits est présentée en Figure 2-13 pour deux pressions d'argon différentes.

Une faible largeur d'oxyde est représentée par une résistance faible (r) alors qu'une largeur d'oxyde plus importante est représentée par une résistance plus grande (R).

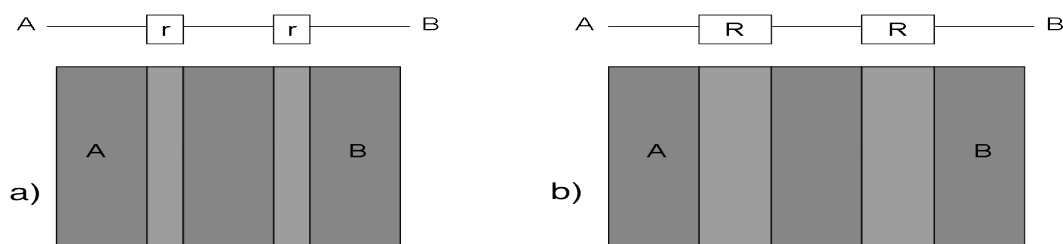


Figure 2-13: Modèle de conductivité latérale des couches minces de molybdènes

- a) Couches conductrices ; peu d'oxyde : r faible
 b) Couches moins conductrices ; quantité oxyde plus importante : R grande

2.4.4 Taille/forme des grains

La taille et la forme des grains diffèrent en fonction de l'épaisseur de la couche, du mode de dépôt et de la pression d'argon. En Figure 2-14 sont présentées des images MEB de la surface de couches de molybdène déposées à différentes pressions. Ces dépôts ont été réalisés en mode dynamique avec quinze passages sous la cible de molybdène. La morphologie de surface montre pour toutes les couches une structure en forme de « grains de riz ». Pour les dépôts réalisés à 2 mT et 10 mT on constate un alignement des grains « de riz » perpendiculairement au sens de déplacement alors que pour le dépôt réalisé à 15 mT on ne remarque pas de direction privilégiée. Lorsqu'une direction est privilégiée, la longueur du grain semble croître perpendiculairement au sens du déplacement sous la cible.

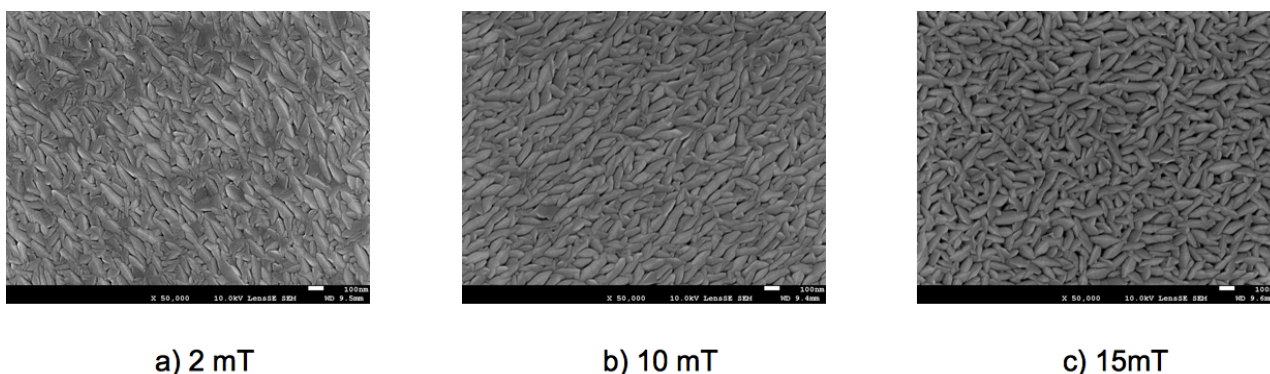


Figure 2-14: Surface de couches de molybdène déposées aux pressions a) 2 mT, b) 10 mT, c) 15 mT

2.4.5 Adhérence des couches sur le substrat

L'adhérence est une propriété macroscopique qui dépend de :

- la nature ou type de liaison entre les atomes qui arrivent et les atomes du substrat,
- la nucléation (formation de l'interface),
- l'épaisseur totale de la couche.

Les contraintes dans les matériaux peuvent se classer en deux catégories : contraintes intrinsèques et thermiques. La contrainte thermique résulte d'une expansion thermique différente entre le film et le verre ; l'intrinsèque résulte plus fondamentalement du processus d'attache des atomes, dont les distances interatomiques n'atteignent pas la longueur idéale au niveau de l'interface au moment de la nucléation et de la mobilité des atomes lors de croissance et de la formation des

colonnes. Dans les films de molybdène déposés à température ambiante, la contrainte thermique est négligeable, la contrainte globale dépend des paramètres de dépôt qui influent sur la nucléation et sur la formation des colonnes. De nombreuses études sur les couches minces montrent une évolution de la contrainte en fonction de la pression de gaz dans la chambre lors du dépôt (mais celle-ci n'est pas directement reportable car la pression d'argon est un paramètre machine propre à chaque machine de dépôt comme souligné précédemment).

Les couches minces déposées à faible pression d'argon sont généralement en-dessous du seuil de compression alors que celles déposées à haute pression d'argon se situent au dessus de la contrainte élastique. La contrainte peut avoir des effets sur les propriétés optiques, électriques et magnétiques des couches minces et des applications spéciales dans l'ingénierie de contraintes. Des films en compression présentent généralement des espaces intercolonnaires faibles avec une structure dense alors que les films tendus présentent plutôt une structure poreuse [29] rendant la conduction entre les grains plus difficile d'où une augmentation de la résistivité.

Des contraintes locales trop importantes peuvent entraîner une rupture d'adhérence et laisser apparaître des fissures à la surface de la couche dans le cas d'une couche en tension. Au contraire, une contrainte par compression a tendance à replier la couche sur elle-même et à former visuellement des vagues. Des mesures de contraintes ont été réalisées par le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux de Villeteuse, par des mesures du paramètre de maille en $\sin^2 \Psi$. Ces mesures font apparaître des contraintes faibles de signes opposés pour les couches Mo_2 mT et Mo_15 mT.

La propreté du substrat est un paramètre important, la procédure de nettoyage explicitée au chapitre 1 est effectuée rigoureusement avant chaque dépôt. Nous n'avons pas rencontré de problème d'adhésion dans la gamme de pression et d'épaisseur étudiée (1 μm) contrairement aux problèmes d'adhésion qui peuvent être rencontrés aux faibles pressions d'argon [30]. Les faibles valeurs de contraintes mesurées sur nos couches expliquent probablement la bonne adhésion de nos couches à basse pression qui habituellement se décollent. Les problèmes d'adhésion à basse pression peuvent être contournés en réalisant des dépôts bicouches avec une première couche à haute pression d'argon, dite d'accroche, puis une autre à faible pression d'argon. Nous en parlerons dans le chapitre suivant.

2.4.6 Orientation cristalline

G. Gordillo *et al.*[29] ont remarqué qu'une couche de molybdène déposée à basse température et faible puissance favorise une orientation cristalline préférentielle le long de la direction [110] ; alors qu'en augmentant la température du substrat et la puissance (150 W), le film a tendance à croître selon la direction [222]. Dans notre cas, à puissance fixe, nous observons très peu de variation au niveau de la structure cristallographique des couches synthétisées quand la pression de dépôt varie.

La Figure 2-15 représente les diagrammes de diffraction X des couches déposées aux pressions 2, 10 et 15 mT, on peut voir que les couches sont orientées principalement selon la direction [110]. Le dépôt à la plus basse pression (2 mT) présente en plus des grains orientés selon les directions [211] et [321].

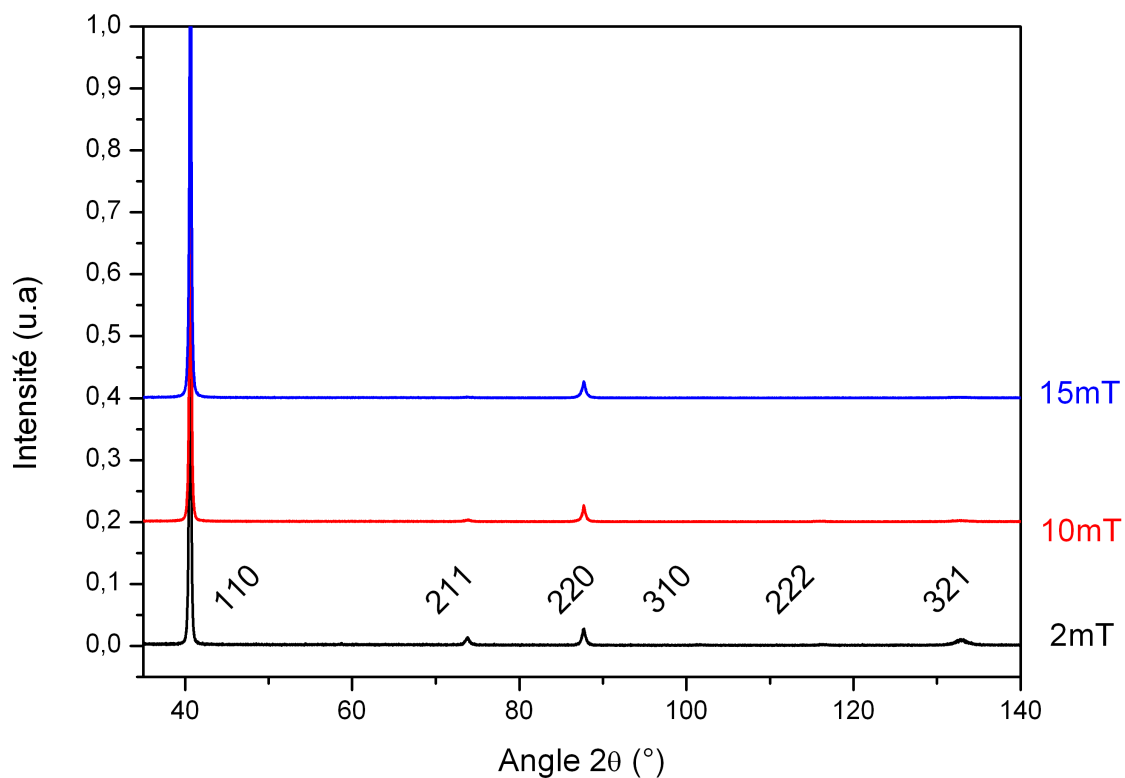


Figure 2-15: Diagrammes DRX des couches de molybdène déposées aux pressions de 2 mT, 10 mT et 15 mT

2.4.7 Sélénisation

Les couches de molybdène sont généralement soumises à haute température et à une atmosphère sélénée avant et pendant le dépôt de CIGSe qui peut amener à la formation d'une couche de MoSe_2 en surface du molybdène. Cette couche permettrait de réaliser un contact ohmique [31] entre la couche de molybdène et la couche de CIGSe, sa croissance peut avoir lieu au détriment de la couche de molybdène.

Propriétés structurales du MoSe_2

La structure du MoSe_2 est lamellaire, elle consiste en un empilement de plans d'atomes de molybdène pris en sandwich entre deux plans d'atomes de sélénium. Les plans d'atomes de sélénium adjacents sont liés par des forces de Van der Waals.

Les forces de Van der Waals étant faibles, il peut y avoir des glissements latéraux entre les feuillets adjacents. Ces plans peuvent s'orienter selon deux directions par rapport au substrat, soit perpendiculairement comme présenté en Figure 2-16 a) et ne pas poser de problème d'adhésion, soit parallèlement comme présenté en Figure 2-16 b) et limiter l'adhésion par glissement des plans.

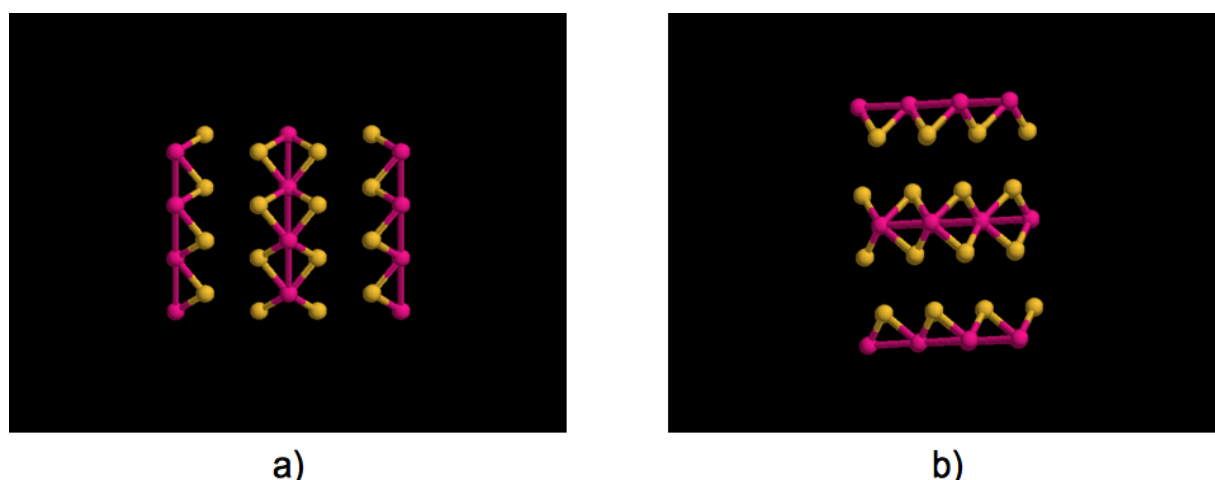


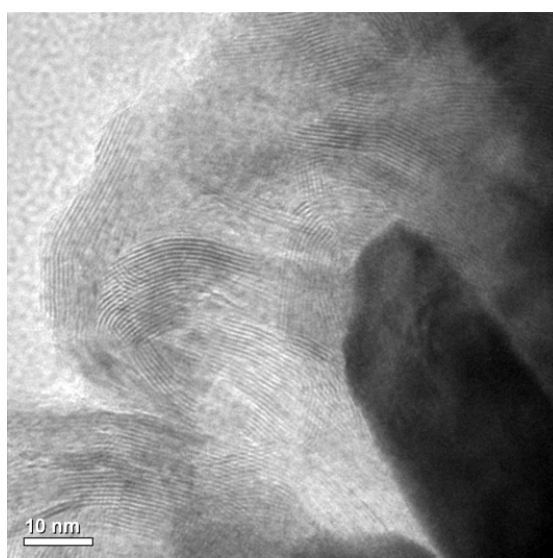
Figure 2-16: Représentation des plans de Van der Waals pour le MoSe_2 , en rose les atomes de molybdène et en jaune les atomes de sélénium

a) croissance perpendiculaire au substrat, b) croissance parallèle au substrat

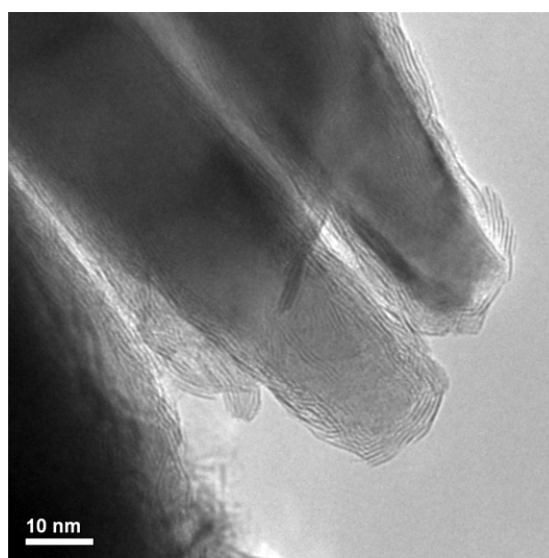
Formation de MoSe₂

Une pré-étude sur le comportement de diverses couches de molybdène chauffées à 580 °C sous flux de sélénium permet de détecter la formation d'une couche de MoSe₂ en surface de molybdène, que l'on peut voir sur les images MET en Figure 2-17. La formation de la couche de MoSe₂ semble être différente en fonction de la couche de molybdène, au niveau de l'épaisseur comme de l'orientation par rapport aux colonnes de molybdène. L'épaisseur de MoSe₂ sur la couche de molybdène déposée à 2 mT est d'environ 40 nm alors qu'elle n'est que de 5 nm pour la couche déposée à 10 mT. Cette différence d'épaisseur semble être le résultat d'une modification de l'orientation des plans de Van der Waals par rapport aux grains de molybdène. Des plans de MoSe₂ entourant le grain limitent la formation de MoSe₂ alors que des plans de MoSe₂ disposés perpendiculairement favorisent la formation d'une épaisseur plus importante.

Cette étude montre que les couches de molybdène ne sont pas détériorées par les conditions agressives précédant le dépôt de CIGSe. L'interface après croissance de CIGSe est probablement différente ; les plans de MoSe₂ ont la capacité d'intégrer des métaux au sein des plans de Van der Waals.



a) 2 mT



b) 10 mT

Figure 2-17: Images MET de la surface des couches Mo_2 mT et Mo_10 mT chauffées pendant une heure à 580 °C sous flux de sélénium

2.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les propriétés électriques et matériaux influencées par une modification des paramètres de dépôts.

Les couches de molybdène synthétisées sont constituées d'un ensemble de colonnes de molybdène et d'oxyde de molybdène dont les proportions varient en fonction du flux de gaz utilisé lors de la pulvérisation. Un flux de gaz important induit un accroissement de la largeur de l'oxyde inter-granulaire qui s'accompagne d'une diminution de la conductivité électrique latérale et d'un enrichissement de la couche en sodium (Figure 2-18). L'impact de ces différences sur les propriétés des couches de CIGSe et les cellules associées est étudié dans le chapitre suivant.

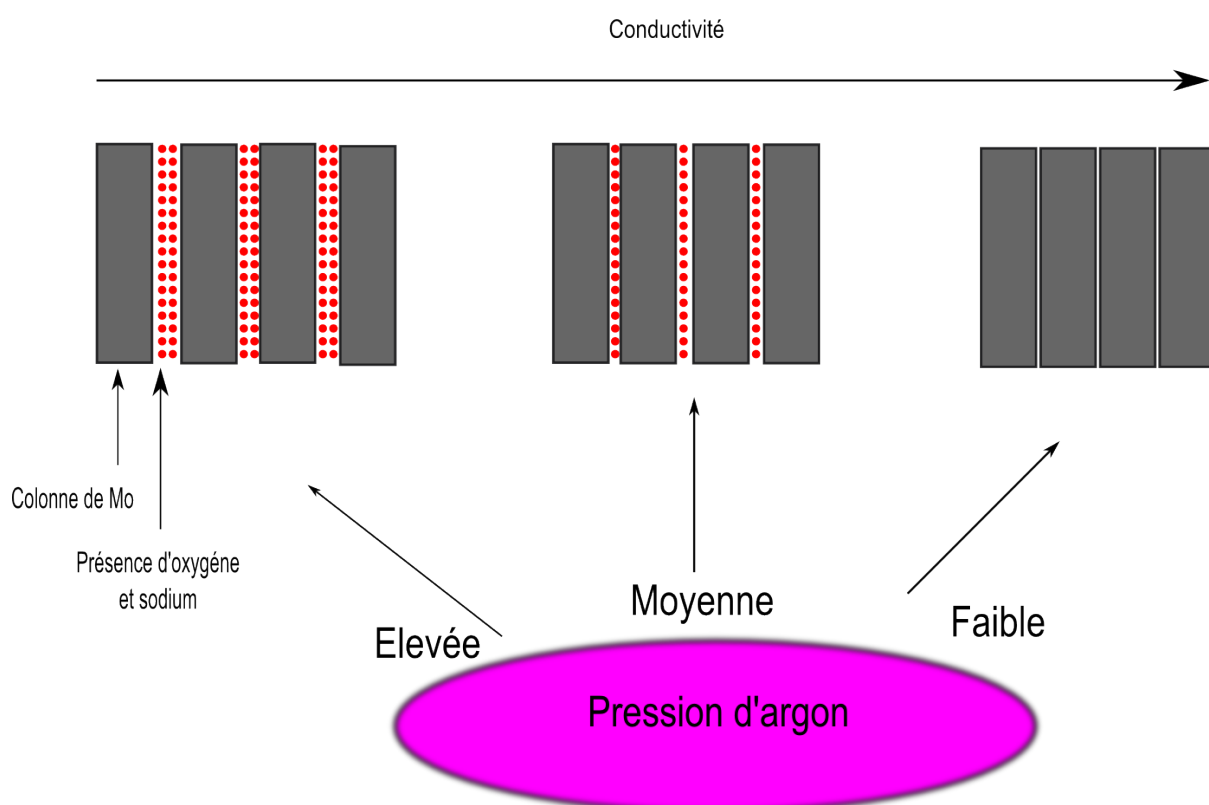


Figure 2-18: Schéma récapitulant l'influence de la pression d'argon sur la formation des couches de molybdène

Chapitre 3

Croissance du CIGSe et définition d'un molybdène dit standard

CHAPITRE 3 CROISSANCE DU CIGSE ET DÉFINITION D'UN MOLYBDÈNE DIT STANDARD

Ce chapitre est consacré à l'étude de la croissance de CIGSe par co-évaporation sur divers substrats verre/molybdène. Après une présentation de la technique de dépôt utilisée, nous nous intéresserons aux propriétés morphologiques et électroniques des couches minces de CIGSe déposées simultanément sur différents substrats.

La différence entre les substrats provient dans un premier temps uniquement de la pression partielle d'argon imposée lors du dépôt de molybdène. Des études matériaux et électriques sur une gamme de trois pressions (basse (2-3 mT), moyenne (10 mT), haute (15 mT)) permettent de dégager les influences de chacune d'elles sur la croissance de CIGSe et d'évoluer vers un molybdène composé de deux couches qui amènera à la définition d'un molybdène dit standard.

3.1 Dépôt de CIGSe par co-évaporation

3.1.1 Présentation du bâti de dépôt

La couche de CIGSe est synthétisée par co-évaporation à partir de sources élémentaires de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium dans une enceinte sous vide. Le contrôle de la température des sources des métaux, chauffées par effet joule, permet d'ajuster la composition de la couche en croissance, le flux de sélénium lui est largement excédentaire. Un schéma de principe de l'intérieur du bâti de dépôt est représenté en Figure 3-1 ; il fait apparaître les sources d'évaporation des quatre éléments, le substrat verre/molybdène ainsi que son système de chauffage par lampes infrarouges.

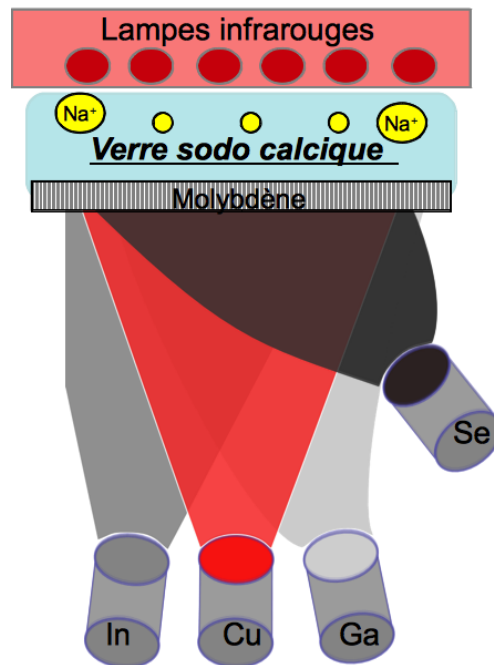


Figure 3-1: Schéma de principe simplifié de co-évaporation du laboratoire

Les couches de CIGSe qui permettent d'atteindre les meilleurs rendements de conversion ont une composition finale telle que $x = \frac{[Ga]}{[In] + [Ga]} \approx 0,3$ et $y = 0,9 \leq \frac{[Cu]}{[In] + [Ga]} < 1$

Le passage par une composition momentanée sur-stœchiométrique en cuivre durant la croissance permet d'améliorer les propriétés du CIGSe pour l'application photovoltaïque ; notamment la tension de circuit ouvert. Il faut cependant absolument que la composition globale en cuivre soit sous-stœchiométrique à la fin de la croissance pour éviter la présence de la phase secondaire Cu_xSe qui est connue pour créer des chemins de court-circuit.

3.1.2 Procédés de dépôt

Divers procédés de dépôt existent. Ils sont basés sur des approches différentes concernant l'apport de cuivre durant la croissance de la couche mince de CIGSe.

Le procédé de croissance utilisé dans cette étude est un procédé séquentiel en trois étapes [32], toujours sous flux excédentaire de sélénium :

- 1 - La première étape consiste à faire croître une couche mince de $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ en apportant des éléments III et du sélénium.
- 2 - La deuxième étape consiste à apporter exclusivement du cuivre et du sélénium pour former la couche de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ jusqu'à devenir sur-stœchiométrique ($y > 1$) et former ensuite une couche de Cu_xSe à la surface.
- 3 - La troisième étape uniquement avec des éléments III et du sélénium permet de transformer la couche de Cu_xSe préalablement formée en $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ pour arriver à une composition finale sous-stœchiométrique en cuivre ($y < 1$). La figure 3-2 schématise l'évolution de la composition en cuivre de la couche en croissance au cours des trois étapes.

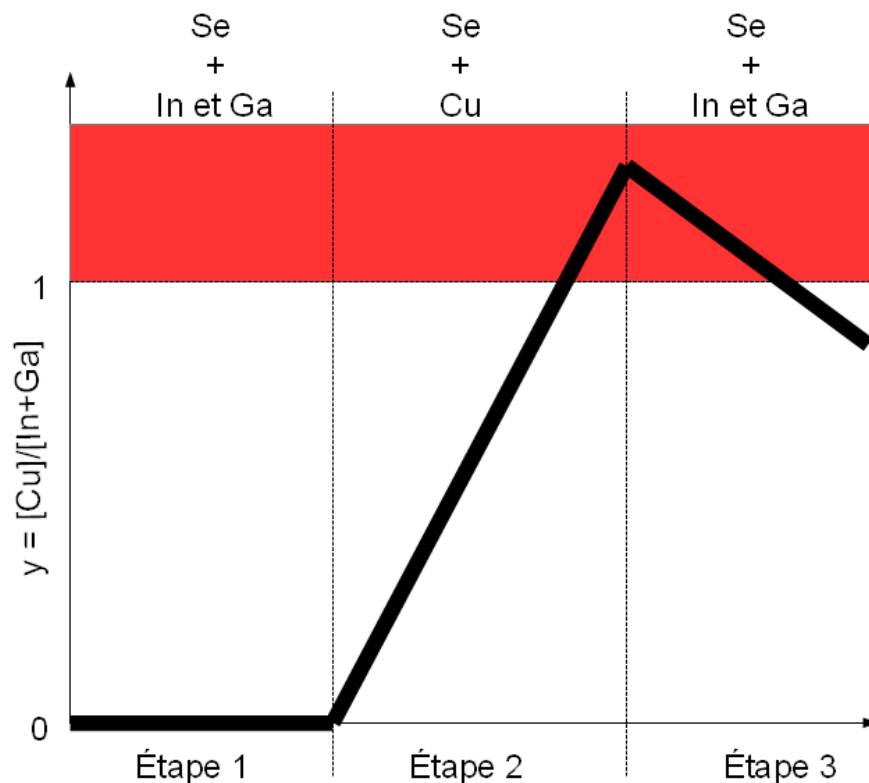


Figure 3-2: Schéma illustrant la nature des flux et la composition en cuivre au cours du dépôt en trois étapes

Ce protocole présente l'avantage, au niveau du laboratoire, de ne pas avoir à faire varier les flux d'évaporation des différents éléments durant le dépôt ; la modification de la composition se fait par une sélection des flux gérée à l'aide de caches-sources. Par ailleurs, c'est également le procédé de dépôt qui permet d'atteindre actuellement les meilleurs rendements de conversion.

3.1.3 Suivi du taux de cuivre au cours du dépôt

L'équipe de Kohara *et al.* [33] a montré qu'une technique in-situ permet de suivre en temps réel le changement de composition entre sous-stœchiométrie et sur-stœchiométrie en cuivre durant le dépôt. Cette technique dite *End Point Detection* (EPD) est basée sur le changement d'émissivité de la couche en croissance lorsqu'elle passe d'une composition à l'autre qui se traduit par une variation de la température du substrat à puissance de chauffe constante ou par une variation de la puissance de chauffe pour une température constante.

Dans le bâti de dépôt utilisé durant la synthèse de CIGSe, le signal EPD représente une variation de la puissance, *Output Power* (OP), nécessaire pour maintenir la température du substrat fixée. Un exemple typique de signal OP enregistré lors de la croissance de CIGSe au cours de cette étude est présenté en haut de la Figure 3-3. En bas de cette figure sont représentées l'évolution de la température correspondante ainsi que la nature des flux de métaux. Il s'agit d'un dépôt trois étapes bitherme avec une température de substrat de 380 °C durant la première étape et une température de 580 °C au cours des deuxième et troisième étapes.

On repère la fin de la deuxième étape par une augmentation du signal de la puissance de chauffe ($y > 1$) que l'on nomme *passage cuivre riche*. Cette étape serait nécessaire à une recristallisation de la couche mais la valeur optimale de y est toujours en débat (voir chapitre suivant).

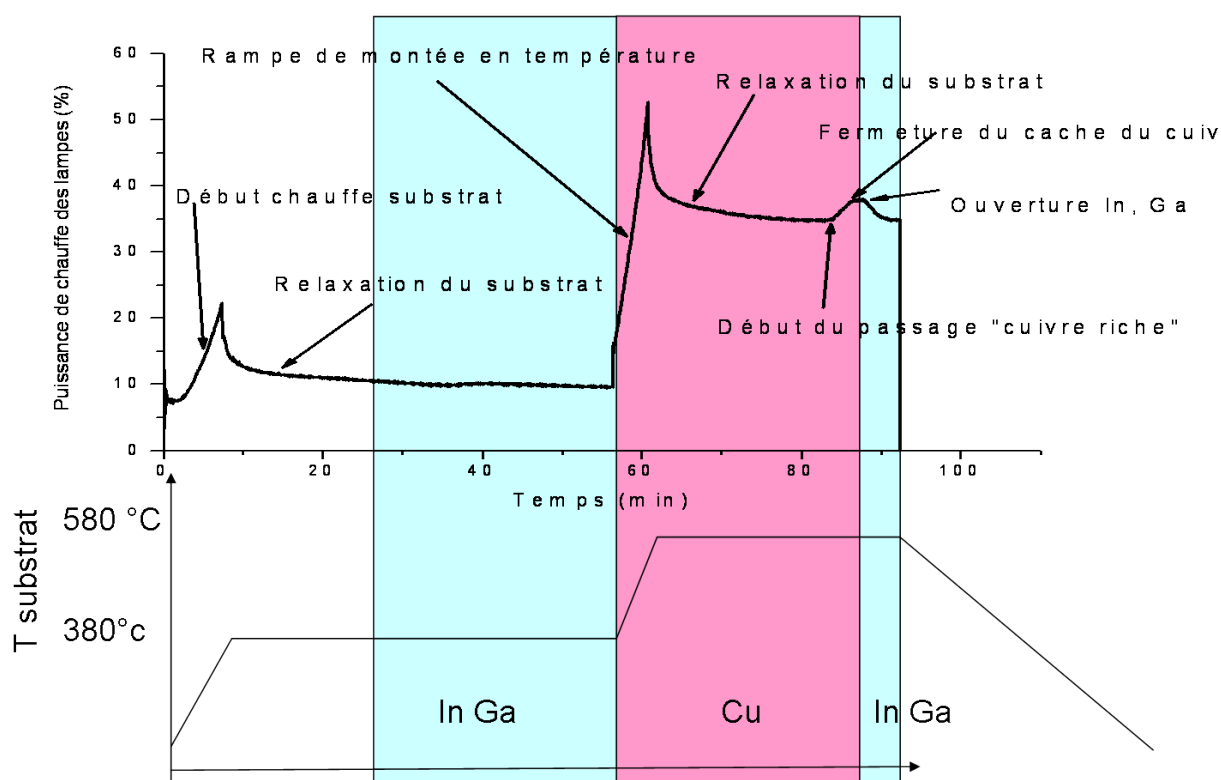


Figure 3-3: Signal EPD et température associée d'un dépôt trois étapes bitherme obtenus avec une température de 380 °C durant la première étape de croissance et une température de substrat de 580 °C lors des deux étapes finales

3.2 Croissance de CIGSe sur différents substrats verre/molybdène

Le chapitre précédent a permis d'étudier l'impact de la pression d'argon sur la croissance et la morphologie des couches de molybdène synthétisées, et a mis en évidence la présence d'espaces intercolonnaires de différentes tailles. Dans cette partie, nous nous intéressons à la croissance de CIGSe ainsi qu'à la réalisation de cellules sur divers substrats verre/molybdène (SLG/Mo) pour étudier leur influence. Ces différents types de substrat SLG/Mo sont installés ensemble sur le porte-substrat afin de participer au même dépôt de CIGSe standardisé en trois étapes bitherme comme décrit précédemment.

Croissance sur des couches de molybdène « monocouche »

On nomme par monocouche, des couches de molybdène déposées avec une pression de travail d'argon constante tout au long de leur croissance. Les couches de molybdène étudiées dans cette partie sont des monocouches de molybdène déposées dans des gammes de pression basses, moyennes et hautes pour la machine de dépôt du laboratoire ; ces pressions sont 2 mT, 10 mT et 15 mT. On nommera par la suite les échantillons correspondant à ces couches respectivement A, B et C. Dans un premier temps nous caractérisons la morphologie et la structure des couches de CIGSe

déposé sur ces différentes monocouches. Puis nous effectuerons des caractérisations électriques $J(V)$ et de rendement quantique externe (RQE) sur les cellules solaires réalisées.

3.2.1 Analyses morphologiques et structurales des couches de CIGSe déposées sur des monocouches de molybdène

La Figure 3-4 présente des images réalisées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de la structure molybdène/CIGSe des échantillons A, B et C. Toutes les couches de CIGSe sont d'une épaisseur d'environ 2 μm . Leur morphologie fait apparaître une micro-structure polycristalline composée de grains de tailles différentes. L'échantillon A est composé de petits grains et d'une surface plutôt lisse alors que l'échantillon C possède des grains assez larges qui atteignent par endroit l'épaisseur de la couche et une surface qui semble être par contre la plus rugueuse des trois échantillons. L'échantillon B présente une structure assez intermédiaire par rapport aux échantillons A et C, aussi bien au niveau de la rugosité de surface que de la taille des grains. Mais les grains ne sont pas de taille intermédiaire, ils sont petits, proches du contact arrière, et plus gros sur la partie supérieure de la couche.

Dans une étude précédente, la rugosité de surface a pu être corrélée au taux de cuivre y atteint en fin de deuxième étape [34], c'est-à-dire à la quantité supplémentaire de cuivre apportée après avoir atteint la stœchiométrie en cuivre i.e. $y=1$, que l'on repère par l'augmentation du signal EPD. L'apport d'un faible excès de cuivre après avoir atteint la stœchiométrie laisse une surface plutôt lisse alors que l'apport d'une quantité de cuivre plus importante entraîne la formation de crevasses. La différence entre les rugosités de surface observées sur les différents échantillons A, B et C peut laisser supposer que l'apport de cuivre en excès en fin de deuxième étape n'a pas été le même pour chacun des substrats SLG/Mo utilisés. Le dépôt de CIGSe a pourtant été réalisé en même temps sur les trois échantillons, (ils ont donc tous reçu la même quantité d'indium, de gallium et de cuivre) ce qui laisse donc penser que la formation de Cu_xSe à la surface du CIGSe intervient de façon plus ou moins tardive en fonction du substrat SLG/Mo utilisé. Cette observation sera discutée plus en détails dans le chapitre suivant.

Par ailleurs, en Figure 3-5 sont présentés les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) réalisés sur les échantillons A, B et C avec un élargissement de zone sur les pics 112 et 220/204 du CIGSe. Ces pics de diffraction sont larges et présentent des contributions à divers angles de diffraction. La largeur d'un pic de diffraction suivant 2θ est influencée par la taille des cristallites si celles-ci sont petites, par les contraintes et par les inhomogénéités de composition. Pour nos

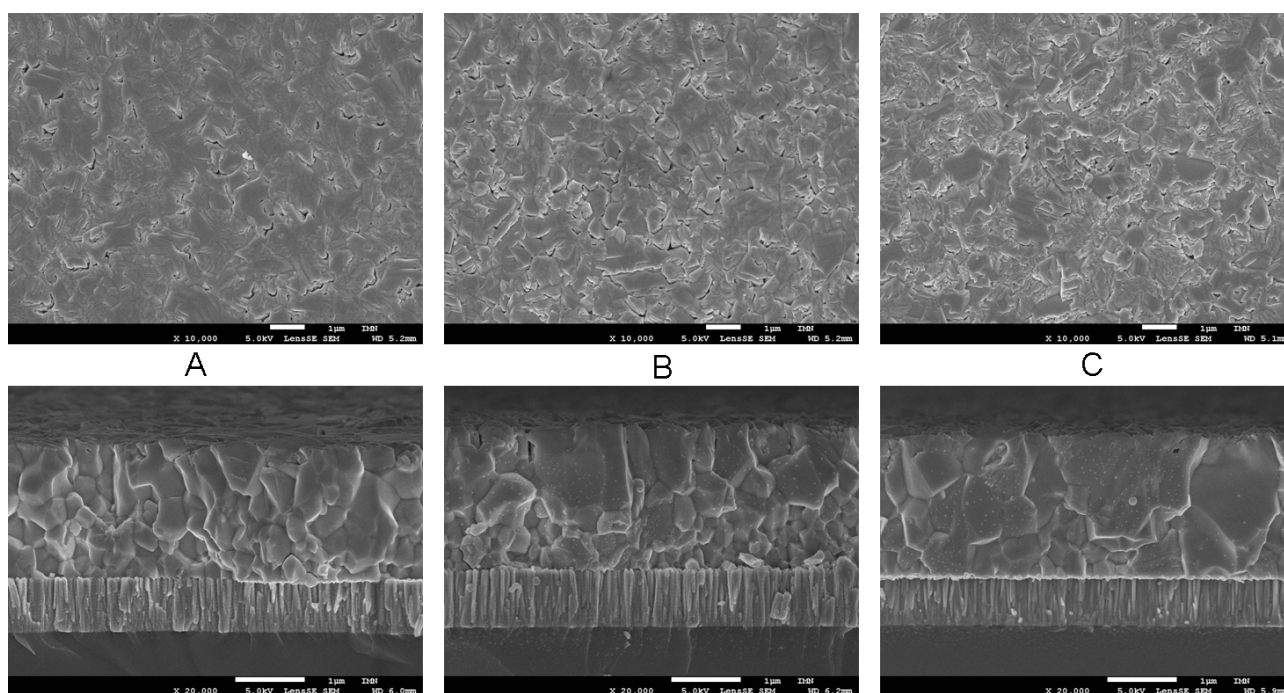


Figure 3-4: Images MEB après dépôt de CIGSe sur des substrats de molybdène déposés à basse pression (2 mT) (A), moyenne pression (10 mT) (B) et haute pression (15 mT) (C). Sur les images du haut est présentée la surface du CIGSe et sur les images du bas une vue en coupe de la structure molybdène/CIGSe

couches, les grains sont de tailles micrométriques, et les films épais sont pas ou peu contraints. On peut donc attribuer l'élargissement du pic à une inhomogénéité de composition.

Le diagramme DRX de l'échantillon A montre un pic 112 qui s'étale sur une largeur 2θ de $0,7^\circ$ avec deux nettes contributions aux angles $2\theta = 26,9^\circ$ et $2\theta = 27,3^\circ$ alors que pour ce même pic 112, le diagramme DRX des échantillons B et C est constitué majoritairement d'un pic positionné à $2\theta = 27,2^\circ$ et $2\theta = 27,3^\circ$ respectivement. Dans le cas d'une poudre de CIGSe, ce pic de diffraction n'a qu'une seule contribution dont la position dépend du taux de gallium. Les poudres de compositions $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ et $\text{CuIn}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Se}_2$ présentent respectivement un pic 112 positionné à $2\theta = 26,919^\circ$ et $2\theta = 27,237^\circ$ (fiches JCPDS 35-1102 et 35-1101).

3.2 Croissance de CIGSe sur différents substrats verre/molybdène

Les diagrammes DRX peuvent laisser penser que la composition globale en gallium est proche de $x = \frac{[Ga]}{[In]+[Ga]} \approx 0,6$ mais une analyse EDX donne plutôt un rapport $x = \frac{[Ga]}{[In]+[Ga]} \approx 0,4$. Cette différence peut s'expliquer par la répartition de gallium non homogène au sein des couches.

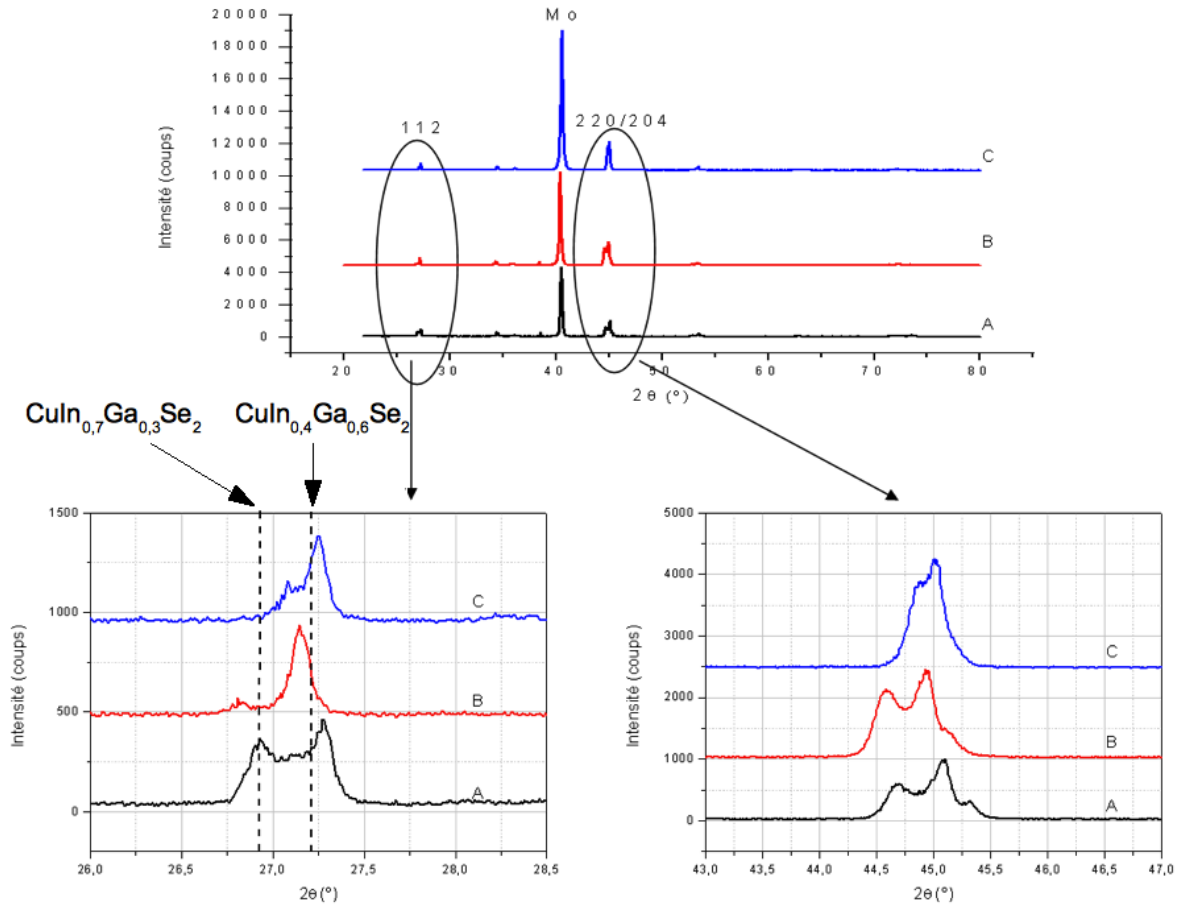


Figure 3-5: Diagrammes DRX des échantillons A, B et C

La forme des pics de diffraction 220/204 des dispositifs A et B est similaire à celle obtenue par O. Lundberg *et al.* [35] qui ont fait croître une couche de CIGSe sur une couche de CGSe. Par analogie, il est très probable que les dispositifs A et B soient composés de deux phases, l'une riche en indium proche de la surface de la couche de CIGSe et l'autre riche en gallium proche du contact arrière de Mo. Le dispositif C, avec une taille de grains plus importante et un pic 220/204 large mais peu dédoublé, semble indiquer la présence d'une composition plus homogène avec la présence d'un gradient de gallium caractéristique des procédés en trois étapes.

3.2.2 Caractéristiques J(V) et rendements quantiques des cellules à base de CIGSe déposé sur des monocouches de molybdène

La Figures 3-7 présente les paramètres J(V) sous forme de boîtes statistiques de huit cellules de 0,5 cm², selon la structure Mo/CIGSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al, réalisées sur les molybdènes A, B et C. Les valeurs notées dans le tableau correspondent quant à elles aux performances de la meilleure cellule réalisée sur chacun des substrats. Les courbes J(V) correspondantes sont présentées en Figures 3-7. Il y a une différence de près de trois points de rendement entre les cellules des dispositifs B et C qui provient principalement d'une différence de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et du Facteur de Forme (FF). Les cellules des dispositifs A et B ont des tensions similaires alors que celles du dispositif C sont inférieures d'environ 45 mV, nous discuterons de cette diminution de V_{oc} dans le chapitre suivant.

Le meilleur dispositif résultant de ce dépôt de CIGSe correspond à celui réalisé sur le substrat B ; déposé à pression intermédiaire ; il se distingue légèrement du A principalement grâce à un meilleur facteur de forme et une densité de courant un peu plus importante. Ce type d'expérience a été réalisé plusieurs fois et donne toujours les mêmes résultats pour le procédé standard de CIGSe utilisé.

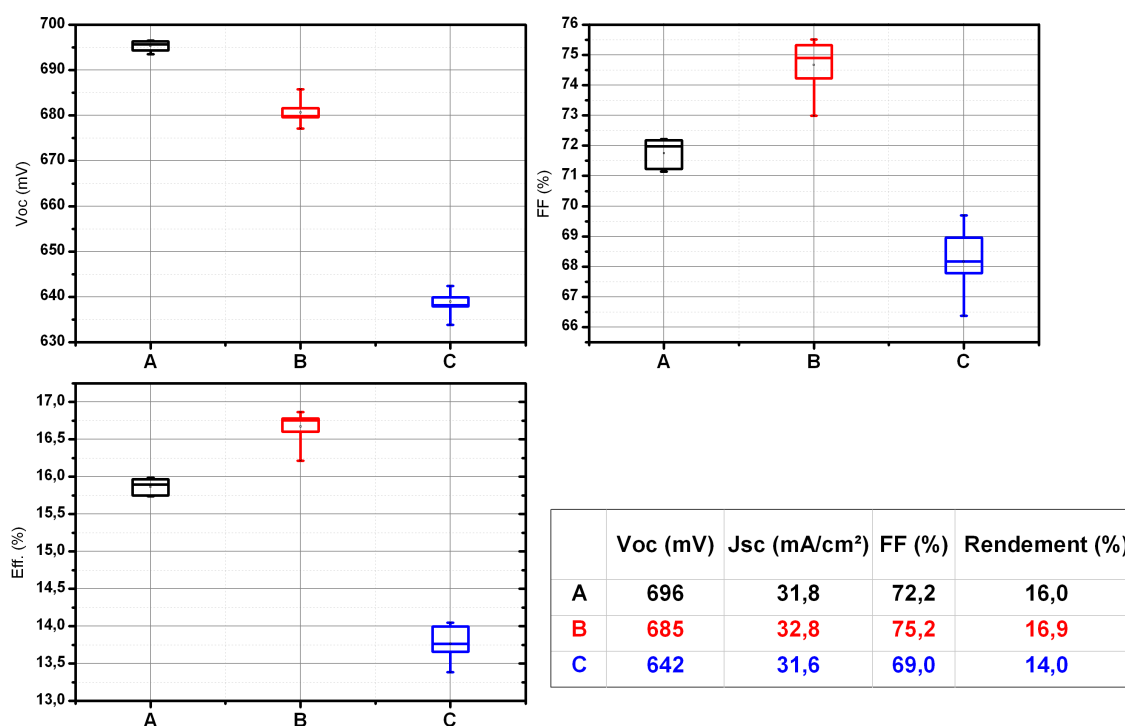


Figure 3-6: Paramètres J(V) des dispositifs A, B et C

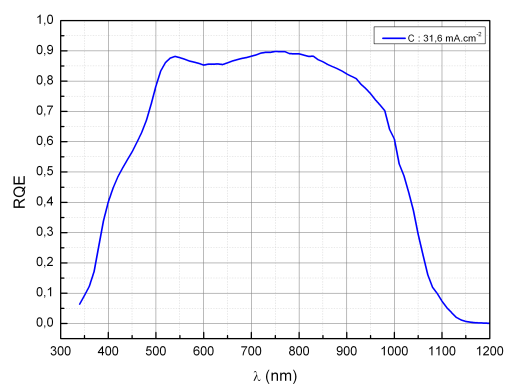
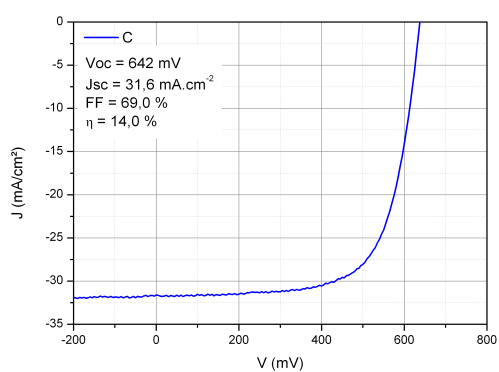
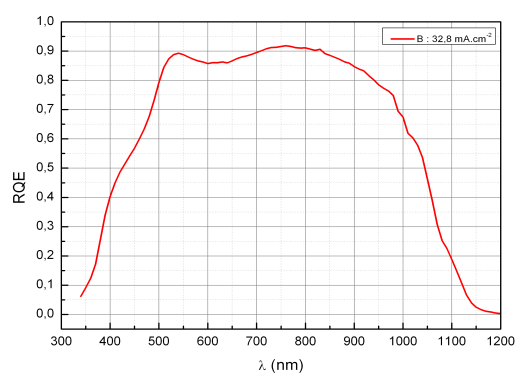
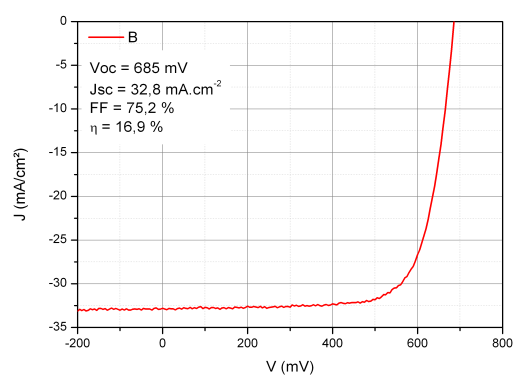
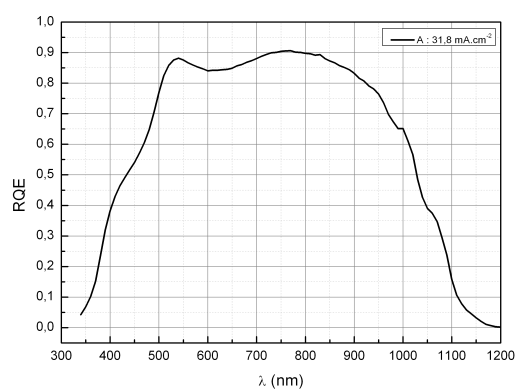
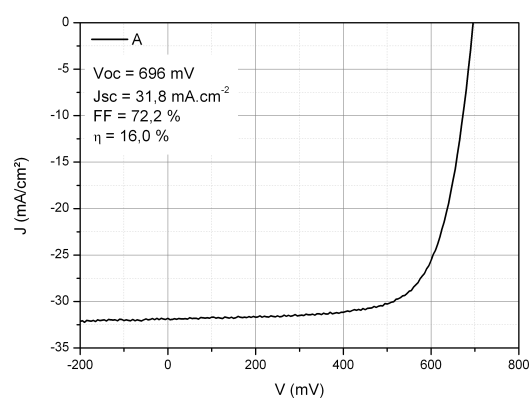
Les rendements quantiques externes (RQE) de la meilleure cellule de chacun des dispositifs sont présentés en Figures 3-8. La principale différence se situe au niveau de l'absorption et de la collecte aux grandes longueurs d'onde.

Le rendement quantique du dispositif C montre une collecte assez linéaire alors que ceux des deux autres dispositifs présentent des ondulations (deux ondulations à 1000 nm et 1050 nm pour le dispositif A et une ondulation à 1020 nm pour le dispositif B) qui semblent indiquer la présence de plusieurs largeurs de bandes interdites (E_g). Pour A : $E_g = 1,26$ eV et $E_g = 1,20$ eV et pour B : $E_g = 1,235$ eV ; valeur calculée en utilisant la relation $E_g = \frac{hc}{\lambda}$.

Généralement, la limite d'absorption et de collecte des photons correspond au gap le plus faible du matériau présent dans l'empilement. La largeur de bande interdite dépend de la composition en gallium et peut s'exprimer par la relation : $E_g = 1,010 + 0,626x - 0,167x(1-x)$ [8], avec x la teneur en gallium de la couche.

Ainsi, les ondulations observées à 1000 nm, 1020 nm et 1050 nm peuvent correspondre à des compositions spécifiques en gallium équivalente à $x = 0,47$; $x = 0,42$ et $x = 0,37$.

Le rendement quantique du dispositif C s'arrête vers 1100 nm ($E_g = 1,15$ eV) là où les deux autres vont jusqu'à 1150 nm ($E_g = 1,10$ eV), ce qui semble indiquer un taux de gallium global plus important en accord avec les observations DRX mais qui devrait se répercuter par une tension de circuit ouvert plus importante or ce n'est pas le cas. On voit ici que la corrélation entre rendement quantique, composition et V_{oc} n'est pas systématique et est dépendante de la nature du substrat SLG/Mo utilisé.



Figures 3-7: Caractéristiques $J(V)$ des dispositifs A, B et C

Figures 3-8 : Rendements quantiques des dispositifs A, B et C

Conclusion partielle :

Nous venons de voir que le simple changement de substrat SLG/Mo entraîne des modifications au niveau de la morphologie des couches de CIGSe, au niveau de la répartition des éléments indium et gallium ainsi qu'au niveau des propriétés photovoltaïques du dispositif final. Ces modifications semblent indiquer un changement du profil de la composition en gallium au sein de la couche CIGSe relative au substrat utilisé. Les substrats SLG/Mo déposés à faible pression d'argon ont tendance à former des phases plus ou moins riches en gallium permettant de gagner un peu de courant aux grandes longueurs d'onde par la présence de différentes largeurs de bande interdite ; un substrat SLG/Mo déposé à haute pression a tendance à former une couche plus homogène mais avec moins de courant et de V_{oc} . La température de dépôt a également été observée comme un paramètre important sur l'ensemble des différentes propriétés, mais l'objectif n'était pas de donner une matrice exhaustive de tous les paramètres qui entrent en jeu dans la synthèse d'une couche de CIGSe. Cette étude a mis en évidence des tendances en terme de croissance de CIGSe et de performances de cellules par rapport aux différents types de substrat SLG/Mo monocouche utilisé. Le substrat SLG/Mo intermédiaire semble être un bon compromis en permettant d'avoir à la fois une valeur forte pour le courant, la tension de circuit ouvert et le facteur de forme. La Figure 3-9 schématise les différents effets rencontrés sur la croissance du CIGSe en fonction de la pression de dépôt du molybdène. Le coefficient de diffusion du gallium étant le plus faible, on le retrouve préférentiellement au niveau du contact arrière, lorsque les couches sont inhomogènes.

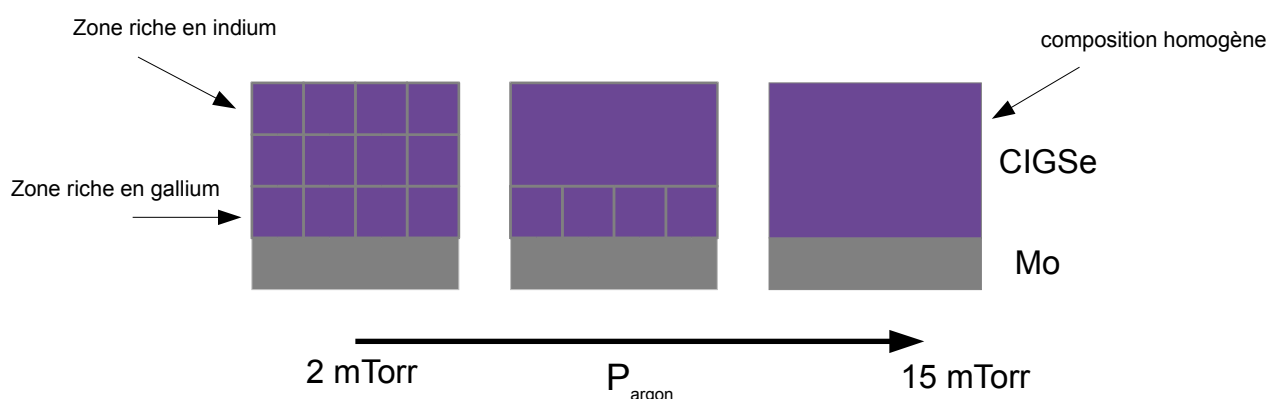


Figure 3-9: Effets de la pression de dépôt du molybdène sur la morphologie et la répartition indium/gallium au sein de la couche de CIGSe

3.3 Vers des bicouches de molybdène

On a vu précédemment que les monocouches de molybdène déposées à pression intermédiaire permettent d'atteindre des rendements de conversion de près de 17 % sans couche anti-reflet. Mais ces couches peuvent présenter des risques de décollement liés aux contraintes engendrées lors du chauffage du substrat pendant le dépôt de CIGSe ou provoquer des inhomogénéités de croissance du CIGSe si la croissance de molybdène n'est pas homogène. Ces risques ne sont pas non plus acceptables sur un substrat qui doit servir de référence au laboratoire, celui-ci doit pouvoir résister à différents types de dépôt ou de traitement sans se dégrader.

Pour pallier au problème de décollement parfois rencontré dans les dépôts de couche mince, il a été montré qu'une première couche déposée à haute pression permet d'améliorer l'adhésion sur le verre et d'éviter un décollement de la couche [15]. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, cette couche contient des espaces inter-granulaires plus larges, ce qui diminue sa densité et permet aussi de faciliter la réalisation de la gravure P1 dans la fabrication de modules.

On nommera ici cette première couche déposée à haute pression : couche d'accroche.

3.3.1 Structure bicouche

On définit par le terme « bicouche » la synthèse de deux couches de molybdène successives réalisées dans des conditions de pression différentes. La Figure 3-10 est une image par microscopie électronique à transmission (MET) d'une telle structure, on peut distinguer l'empilement des deux couches. La première couche déposée à haute pression (15 mT) a une épaisseur de 200 nm, la deuxième couche déposée à basse pression (3 mT) a une épaisseur de 350 nm. La Figure 3-11 présente une image MEB de la coupe transverse d'une cellule réalisée sur ce Mo bicouche, elle montre une couche de CIGSe composée de larges grains qui se rapproche de la croissance observée précédemment sur une monocouche de Mo déposée à haute pression. En ce qui concerne les performances, on peut voir sur la courbe J(V) en Figure 3-12 et sur le rendement quantique en Figure 3-13 que les propriétés photovoltaïques ne sont pas détériorées et permettent même la réalisation de dispositifs performants, avec un rendement de 16,4 % sans couche anti-reflet sur cet exemple. Cette structure peut donc raisonnablement être envisagée pour la mise au point d'un Mo bicouche permettant d'atteindre des hauts rendements. Pour optimiser plus tard cette structure, on va s'intéresser dans un premier temps au rôle et à l'influence de l'épaisseur de chacune des deux couches formant cet empilement bicouche.

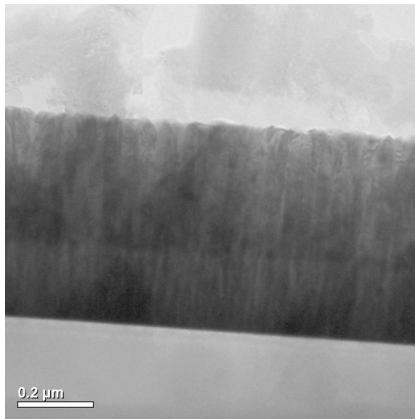


Figure 3-10: Image MET de la structure bicouche composée d'une première couche de 200 nm déposée à haute pression (15 mT) et d'une deuxième couche de 300 nm déposée à basse pression (3 mT)

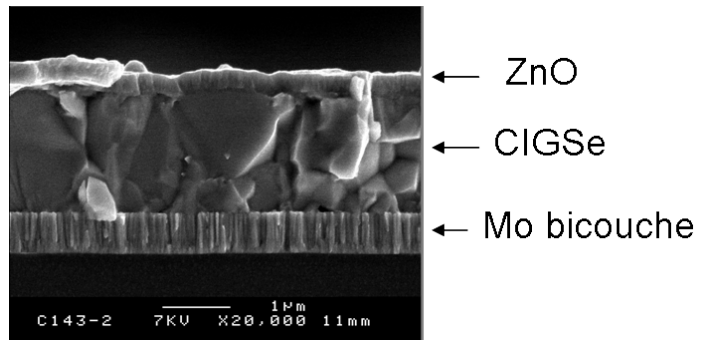


Figure 3-11: Image MEB d'une cellule complète de CIGSe réalisées sur le molybdène bicouche présenté en Figure 3-10

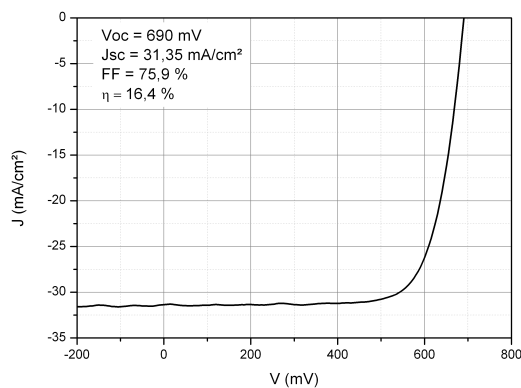


Figure 3-12: Courbe $J(V)$ du dispositif réalisé sur le molybdène avec une couche d'accroche

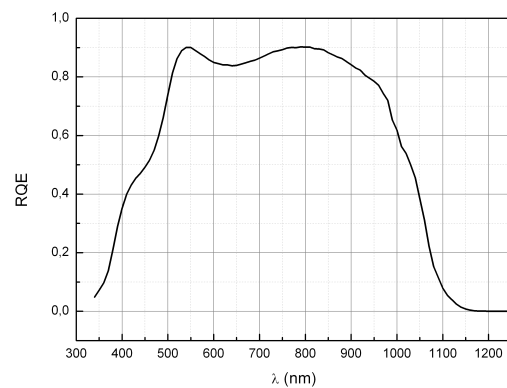


Figure 3-13: Rendement quantique externe du dispositif réalisé sur le molybdène avec une couche d'accroche

3.3.2 Influence de l'épaisseur de chacune des couches

Nous nous intéressons ici à l'influence de l'épaisseur de la couche d'accroche mais également à celle de la couche supérieure. Pour cela, on réalise quatre structures bicouches différentes en faisant varier à chaque fois une épaisseur du simple au double. La première couche est d'une épaisseur de 200 nm ou 400 nm et la seconde de 350 nm ou 700 nm comme présenté en Figure 3-14.

Les résultats statistiques des performances des huit cellules synthétisées sur chacun des substrats 1, 2, 3, 4 sont également présentés en Figure 3-14. Les courants de court-circuit ne sont pas représentés, ils sont tous de l'ordre de $31,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ sans distinction particulière sur la mesure de rendement quantique. Le facteur de forme ne présente pas non plus de différence notable, il permet d'atteindre des valeurs de l'ordre de 74 % satisfaisantes sur l'ensemble des substrats. La différence se fait principalement sur la tension de circuit ouvert, celle-ci est affectée lorsqu'on double l'épaisseur de la couche supérieure. Les cellules réalisées sur les substrats 2 et 4 possèdent une tension de circuit ouvert environ 60 mV plus faible que celles réalisées sur les substrats 1 et 2. Cette observation a été reportée par Y. Kamikawa-Shimizu et al. [36] qui expliquent cette diminution de tension de circuit ouvert par une moindre diffusion de sodium au sein de la couche de CIGSe lorsque l'épaisseur de la couche de molybdène est trop importante. Dans notre cas, on peut donc supposer que l'épaisseur de la couche déposée à basse pression joue sur la tension de circuit ouvert en permettant une diffusion plus ou moins importante de sodium en fonction de son épaisseur ; diminuer son épaisseur doit pouvoir permettre une diffusion plus importante de sodium.

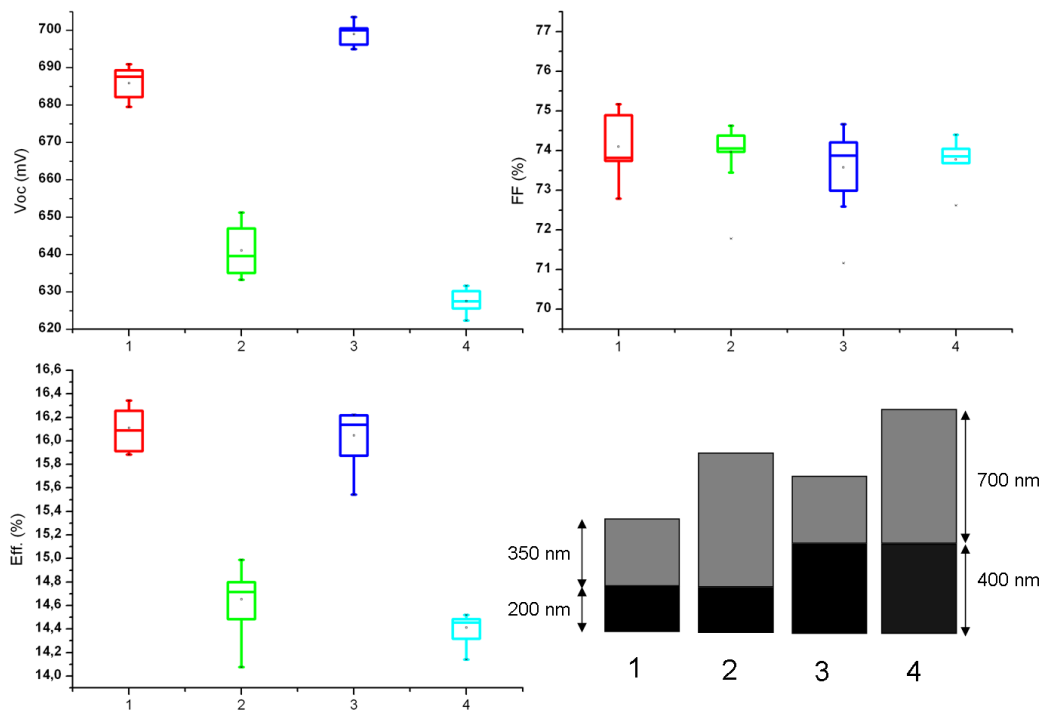


Figure 3-14: Résultats statistiques de huit cellules réalisées sur chacune des structures bicouches 1, 2, 3 et 4

3.3 Vers des bicouches de molybdène

D'un autre côté, les auteurs observent une perte sur le facteur de forme lorsque la couche de molybdène est trop fine. Nous n'observons pas ce phénomène dans cette étude, probablement parce que l'épaisseur de notre couche n'atteint pas une épaisseur critique, elle assure toujours une conductivité latérale suffisante et une diffusion encore modérée de sodium.

En Figure 3-15 sont présentés les diagrammes DRX des pics 112 et 220/204 des couches de CIGSe déposées sur les molybdènes 1, 2, 3 et 4. On peut distinguer deux couples de pics, relatifs à l'épaisseur de la deuxième couche de molybdène ; quand celle-ci est épaisse, on observe un simple pic de diffraction qui semble indiquer une composition uniforme de gallium au sein de la couche alors que lorsque celle-ci est plus fine on observe un élargissement et un léger dédoublement des mêmes pics.

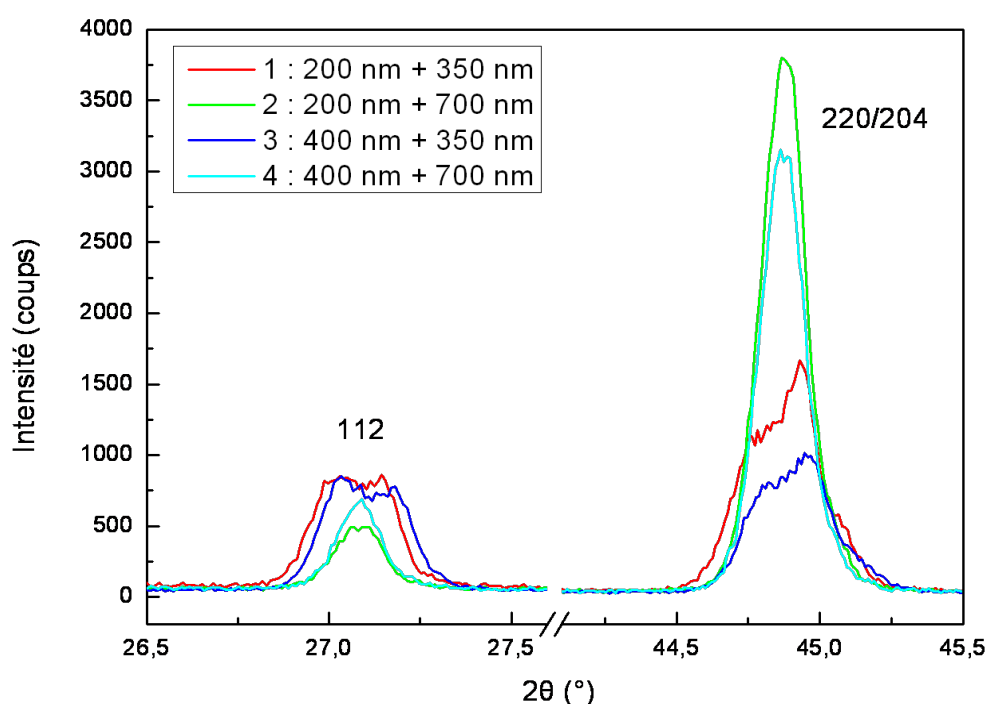


Figure 3-15: Diagrammes de diffraction X des pics 112 et 220/204 du CIGSe sur des molybdènes bicouches avec des épaisseurs allant du simple au double pour chacune des couches

Les images MEB en Figure 3-16 ne montrent pas de différence au niveau de la morphologie des couches de CIGSe, ce qui avec l'observation des diagrammes de DRX laisse supposer la formation d'un gradient plus important dans la couche de CIGSe déposée sur le substrat 1 que le substrat 4 plutôt que la présence de plusieurs phases de composition différente comme observée sur les monocouches à basse pression. L'épaisseur de la première couche déposée présente peu d'influence dans la gamme d'épaisseur étudiée.

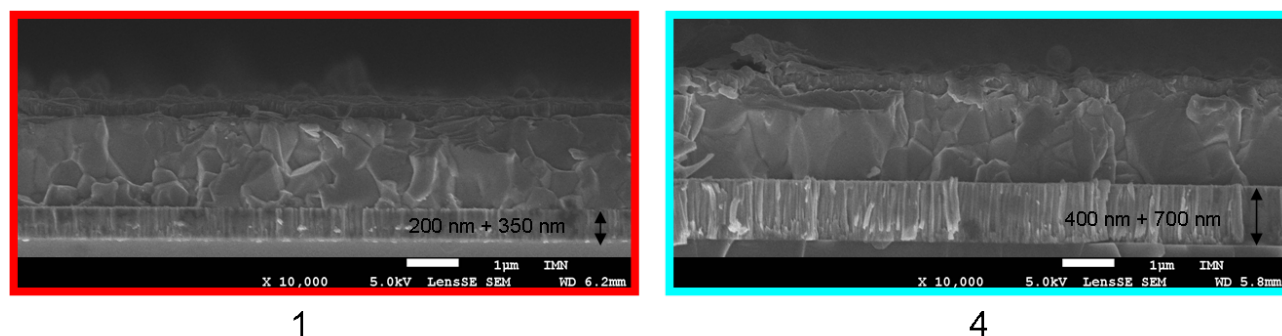


Figure 3-16: Images MEB de cellules complètes réalisées sur les molybdènes bicouches 1 (200 nm + 350 nm) et 4 (400 nm + 700 nm)

Conclusion partielle :

Cette partie nous a permis d'étudier l'influence apportée par une modification de l'épaisseur de chacune des couches d'un molybdène bicouche. L'épaisseur de la première couche ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur les propriétés matériaux et électriques du CIGSe, elle semble assurer un rôle d'adhésion et peut-être une homogénéisation de la diffusion de sodium vers la couche supérieure sans perturber les performances du dispositif. Une épaisseur d'une centaine de nanomètres devrait être suffisante pour jouer ce rôle. La deuxième couche assure la conductivité électrique ; un ajustement de son épaisseur permet de contrôler les performances du dispositif photovoltaïque par une régulation de la diffusion du sodium. Une épaisseur trop importante limite la diffusion du sodium et entraîne une perte de V_{oc} ; l'optimisation du molybdène bicouche doit donc se faire par un ajustement de l'épaisseur de la deuxième couche en veillant toutefois à garder une couche de molybdène suffisamment conductrice.

3.4 Molybdène standard

Le molybdène standard doit avoir une bonne tenue mécanique tout en permettant de réaliser des dispositifs à hauts rendements. Nous venons de voir qu'une structure bicouche permet de satisfaire ces deux critères simultanément à condition d'optimiser l'épaisseur et la pression de dépôt de la couche supérieure.

Pour le molybdène standard, un dépôt en mode dynamique avec passages multiples sous la cible a été choisi pour permettre d'assurer un maximum d'homogénéité à tous les substrats. L'épaisseur de chacune des couches dépend donc du nombre de passages sous la cible de molybdène, qui entraîne la formation de feuillets entre lesquels il a été observé un enrichissement en oxygène et en sodium [26]. Pour une même épaisseur, le comportement de la couche n'est donc pas nécessairement identique à un dépôt en mode statique comme étudié précédemment. L'épaisseur du molybdène standard a été déterminée pour la croissance d'une couche de CIGSe de 2 μm déposée à une température maximale de substrat de 580 °C.

3.4.1 Présentation du molybdène standard

La structure du molybdène standard est composée d'un molybdène bicouche. Une première couche de 120 nm déposée à haute pression (15 mT) assure une bonne accroche sur le verre ; une deuxième couche de 460 nm déposée à basse pression (3 mT) assure une bonne conductivité électrique et une diffusion optimisée des composés sodés. Ces deux couches sont déposées en mode dynamique avec des passages successifs sous la cible afin d'assurer la plus grande homogénéité possible sur l'ensemble des substrats. Ainsi, chacune des deux couches est composée de feuillets déposés à même pression, 10 feuillets pour la couche d'accroche et 28 feuillets pour la seconde couche.

L'épaisseur totale du contact arrière est d'environ 580 nm pour une résistance carrée d'environ 0,5 $\Omega/\square$.

Des images MEB de ce molybdène standard sont présentées en Figure 3-17. Les conditions de dépôt pour la machine du laboratoire sont regroupées dans le tableau Erreur : source de la référence non trouvée.

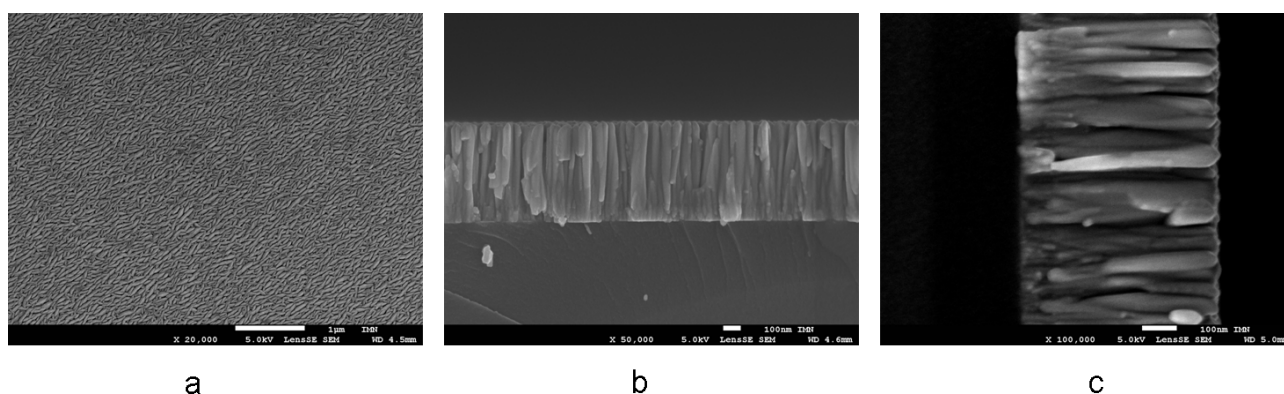


Figure 3-17: Images MEB du molybdène standard, a) surface, b) et c) coupe transversale

	Couche 1	Couche 2
Pression d'argon	15 mT	3 mT
Puissance de dépôt	280 W	280 W
Nombre de passage sous la cible	10	28
Épaisseur	120 nm	460 nm

Tableau 7: Paramètres de dépôt du molybdène standard pour la machine du laboratoire

3.4.2 Croissance de CIGSe sur SLG/Mo standard

Pour vérifier le caractère universel du substrat SLG/Mo standard, des couches minces de CIGSe ont été déposées selon différentes méthodes de croissance. Deux dépôts en trois étapes (isotherme (a) et bitherme (b)), un dépôt selon le procédé CuPRO (Cu Poor/Rich/Off) (c) [37] et un autre selon le procédé CuRO (Cu Rich/Off) (d) [38], [39].

En Figure 3-18 sont schématisés ces différents procédés de co-évaporation, faisant apparaître les flux élémentaires de chaque procédé et l'évolution du rapport y au sein de la couche ; la principale différence provient de l'apport en cuivre au cours du dépôt. Pour le procédé CuRO, le cuivre est apporté dès le départ de manière sur-stoechiométrique puis est coupé en fin de dépôt pour obtenir une composition finale $y < 1$ alors que le procédé CuPRO démarre également avec du cuivre mais de manière à ce que $y < 1$ puis son flux est augmenté pour passer par une sur-stoechiométrie ($y > 1$) avant d'être de nouveau diminué pour aboutir à une composition finale avec $y < 1$. Pour le procédé CuRO et CuPRO, les flux indium/gallium restent constants tout au long du dépôt. Le procédé trois étapes a été décrit précédemment dans la partie 3.1.

3.4 Molybdène standard

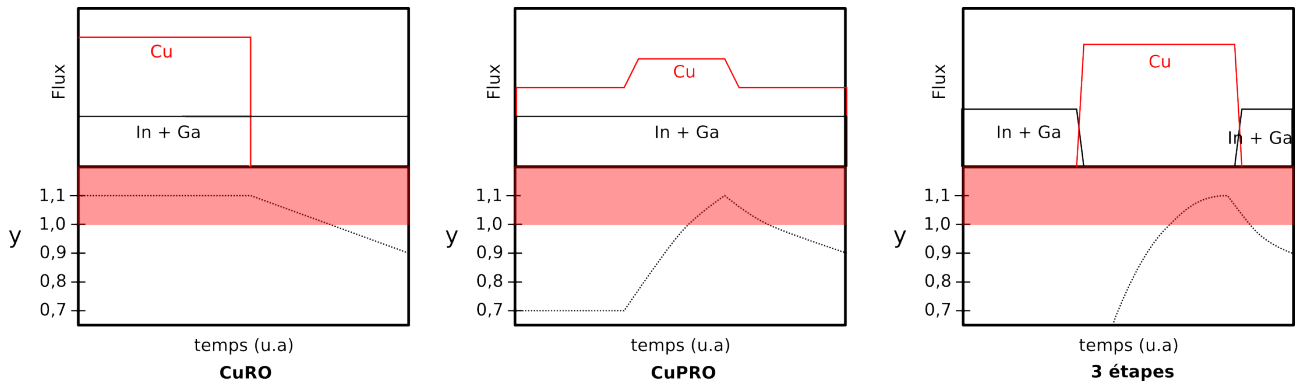


Figure 3-18: Schémas des procédés de dépôt CuPRO, CuRO et 3 étapes faisant apparaître la composition $y = [Cu]/([In] + [Ga])$ au cours du dépôt ainsi que les flux des éléments cuivre, indium et gallium

Les images MEB des absorbeurs synthétisés sur le molybdène standard selon les différents procédés sont présentées en figure 3-19. La morphologie de la couche de CIGSe du dépôt bitherme (a) semble présenter moins de joints de grains que les dépôts isothermes (b, c et d), mais dans l'ensemble la composition semble homogène par rapport aux images MEB que l'on a pu observer sur les molybdènes monocouches dans la partie 3.2.

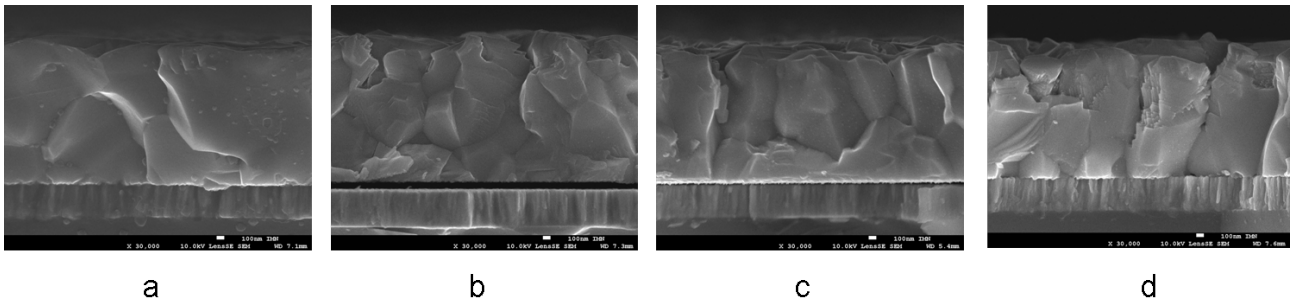


Figure 3-19: Images MEB d'absorbeurs CIGSe synthétisés sur le molybdène standard selon différents procédés de dépôt : a) 3 étapes bitherme b) 3 étapes isotherme c) CuPRO d) CuRO

La structure cristallographique présente par contre des différences importantes ; les diagrammes DRX des différents absorbeurs ainsi qu'un élargissement de la zone angulaire des pics [112], [220/204] et [312/116] du CIGSe sont représentés en Figures 3-20 et 3-21.

L'absorbeur déposé selon le procédé CuRO est largement orienté préférentiellement selon la direction [112] et tous ses pics sont relativement fins et symétriques. Le procédé CuPRO est un peu moins orienté [112] mais présente également des pics de diffraction symétriques. Cette symétrie est caractéristique d'un absorbeur homogène en composition. La particularité des procédés CuRO et CuPRO réside en un apport de cuivre durant la première étape qui a pour conséquence de structurer l'absorbeur de manière quasi-définitive durant la croissance sans mettre en jeu une inter-diffusion des atomes d'indium et de gallium.

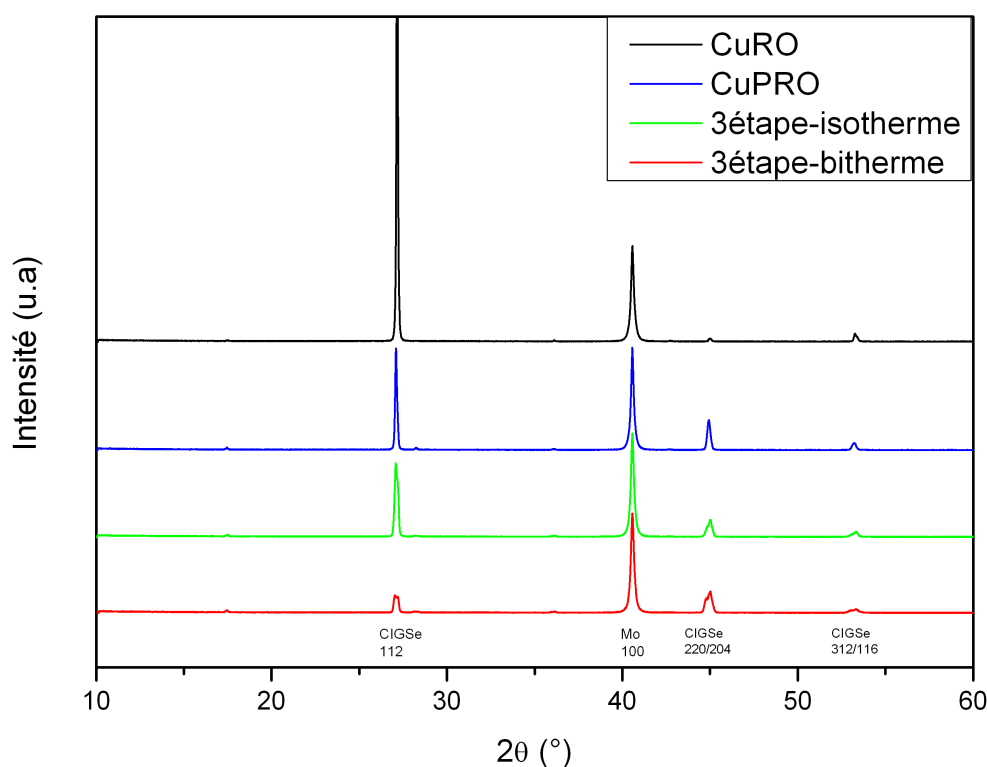


Figure 3-20: Diagrammes DRX d'absorbeurs de CIGSe déposés sur le molybdène standard selon différents procédés de croissance

Au contraire, pour le dépôt en trois étapes, la construction de l'absorbeur s'effectue au fur et à mesure de l'apport du cuivre (en deuxième étape) qui a tendance à créer des gradients de composition par une inter-diffusion des atomes d'indium et de gallium relative en partie au type de substrat SLG/Mo utilisé.

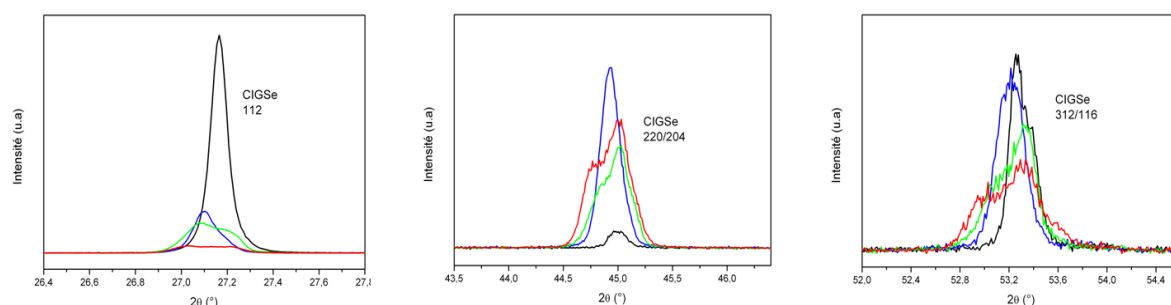


Figure 3-21: Elargissement de la zone angulaire des pics [112], [220]/[204] et [312]/[116] des diagrammes DRX des couches de CIGSe présentées sur la Figure 3-20

Sur la Figure 3-22 sont représentées les caractéristiques $J(V)$ de cellules réalisées par les différents procédés trois étapes et un procédé CuRO. Le meilleur rendement de conversion est obtenu par le dépôt en trois étapes bitherme qui se distingue du dépôt isotherme par un courant de court-circuit plus important provenant de la collecte plus importante aux grandes longueurs d'onde, comme on peut le voir en Figure 3-23. Le procédé CuRO quant à lui présente une tension de circuit moins importante qui s'explique par une absence de recristallisation [40].

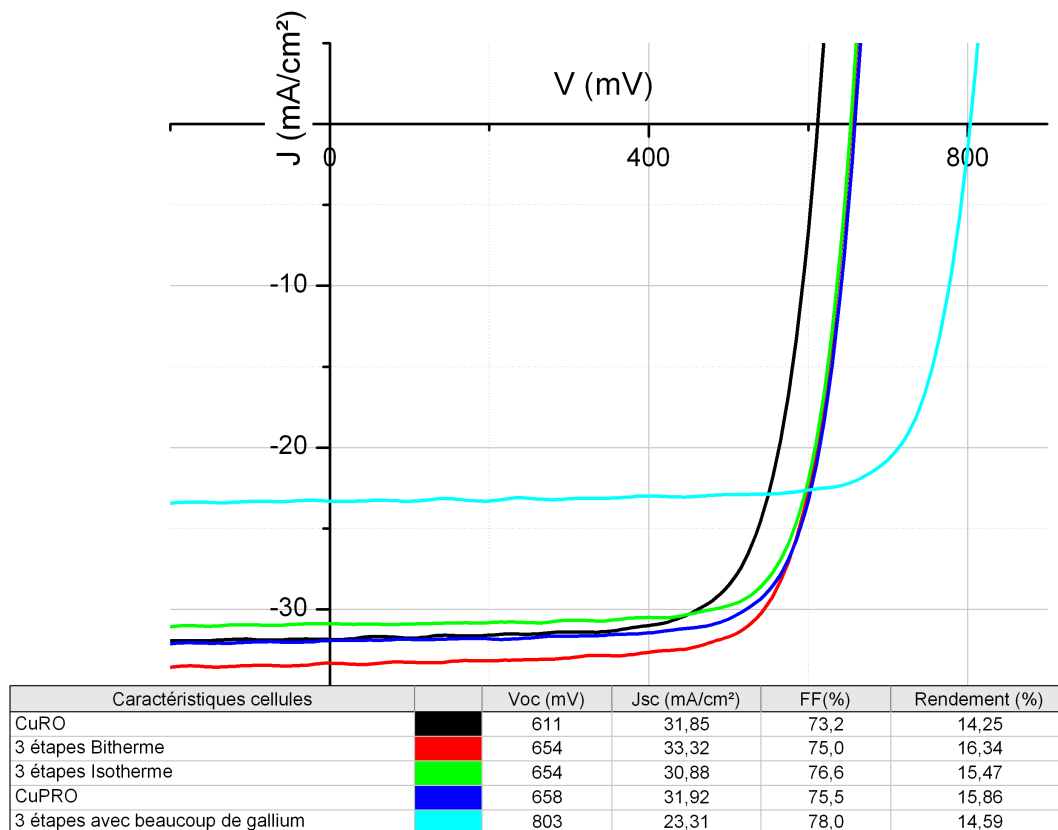


Figure 3-22: Caractéristiques courant/tension de différents procédés de dépôt réalisés sur le molybdène standard

Hormis la cellule représentée par la courbe bleue turquoise, tous les absorbeurs ont une composition globale en gallium identique. On voit clairement sur les courbes de rendement quantique que le procédé de dépôt influence la collecte aux grandes longueurs d'onde.

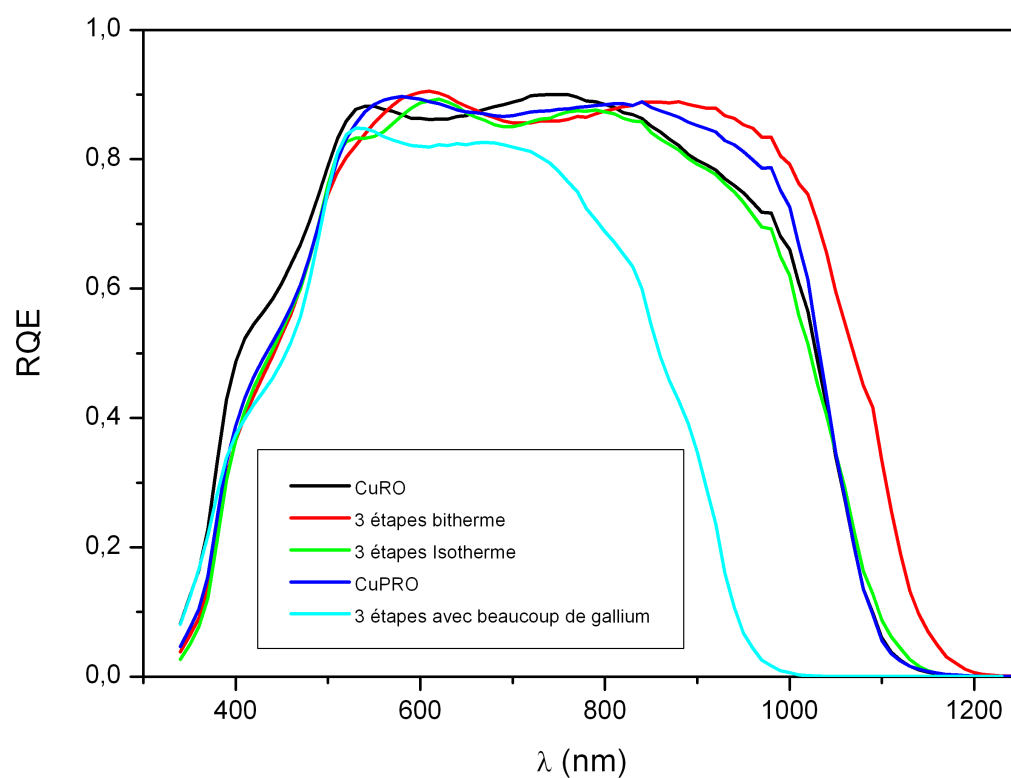
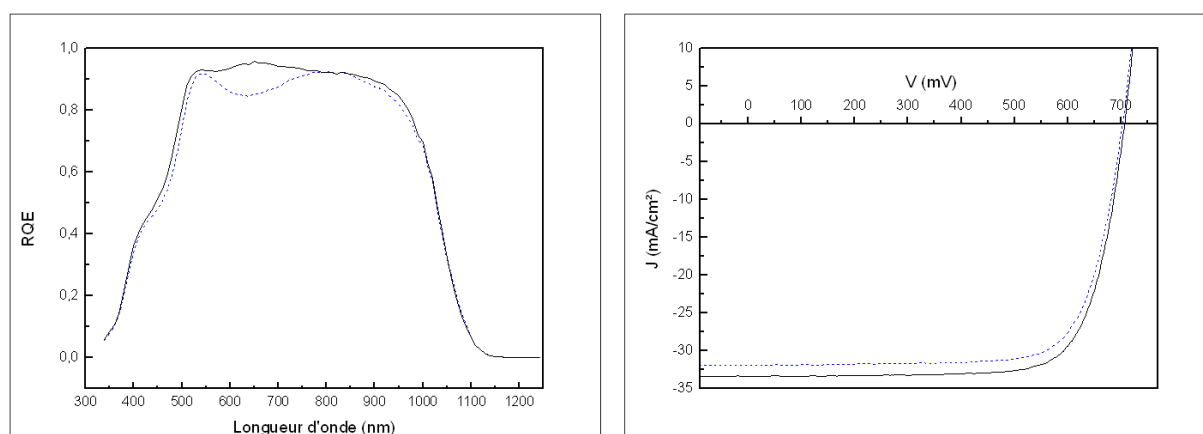


Figure 3-23: Mesures de rendement quantique pour les cellules réalisées selon différents procédés de dépôt sur le molybdène standard

3.5 Conclusion

Le molybdène standard permet d'exhiber les différences habituellement rencontrées sur les différents procédés de dépôt de CIGSe. De plus, il permet d'atteindre des facteurs de forme notables de l'ordre de 75 % ainsi que des rendements de conversion photovoltaïque compris entre 14,25 % et 16,34 % sans couches anti-reflets. Il s'avère également performant pour la croissance de CIGSe à grand gap (avec beaucoup de gallium) comme illustré par la courbe bleue turquoise.

Il est à noter qu'au cours de cette thèse un rendement remarquable de près de 18 % (avec couche anti-reflet) a été obtenu sur ce molybdène standard (voir Figure 3-24).



	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF (%)	Eff. (%)
Sans couche anti-reflet	703	31,8	75,1	16,8
Avec couche anti-reflet	709	33,3	75,5	17,8

Figure 3-24: Cellule record réalisée sur le molybdène standard

Chapitre 4

Analyses optoélectroniques des dispositifs

CHAPITRE 4 ANALYSES OPTOELECTRONIQUES DES DISPOSITIFS

Dans le chapitre 3, il a été observé que les cellules synthétisées sur le substrat verre/Mo_15 mT à partir de CIGSe crû selon un procédé standard en trois étapes (380-580 °C) montrent une V_{oc} plus faible que celles synthétisées sur les substrats verre/Mo_2 mT et Mo_10 mT. Ce résultat peut paraître surprenant car le Mo_15 mT est le plus perméable aux composés sodés, donc a priori celui qui induit la meilleure densité de trous dans le CIGSe. Néanmoins, beaucoup d'autres phénomènes peuvent être à l'origine de cette perte de V_{oc} . Les informations obtenues à partir des mesures $J(V)$ à 25 °C ne sont pas suffisantes pour permettre de proposer un quelconque scénario sur l'origine de cette diminution de V_{oc} . Ainsi, des mesures $J(V,T)$ ont donc été effectuées sur tous les types d'échantillons (i.e. cellules crûes sur Mo_2 mT, Mo_10 mT et Mo_15 mT) dans un premier temps à l'obscurité puis sous lumière blanche entre 100 K et 300 K.

4.1 Mesures $J(V,T)$ à l'obscurité et sous lumière blanche

Les mesures $J(V)$ à 25 °C sous éclairement AM1.5 ont mis en évidence l'influence de la pression d'argon lors de la pulvérisation du contact arrière de Mo sur les performances des cellules ; une augmentation trop importante de la pression induisant une perte de V_{oc} . Les phénomènes à l'origine de cette perte sont difficilement identifiables à partir de ces simples mesures $J(V)$; il a donc été réalisé des mesures $J(V)$ en fonction de la température (i.e. $J(V,T)$) afin de recueillir des informations supplémentaires sur les mécanismes régissant le transport électronique au sein des dispositifs.

Protocole expérimental :

Les cellules sont placées dans un cryostat (modèle Janis VPF-100) ; le fluide de refroidissement est l'azote liquide, ce qui permet de travailler entre 100 K et 300 K.

Les résultats présentés par la suite correspondent à des mesures sur des cellules dans un état relaxé, c'est-à-dire qu'elles ont été laissées à l'obscurité, sans polarisation, à température ambiante durant plusieurs heures ; cet état relaxé permet de sonder la cellule sans photo-excitation résiduelle. Les mesures $J(V)$ sont réalisées tous les 10 K de 100 K jusqu'à 300 K ; une première série de mesures est effectuée à l'obscurité puis une deuxième sous éclairement (source lumineuse : lampe halogène).

4.1.1 Evolution en fonction de la température pour chacun des dispositifs

En Figures 4-1, 4-2 et 4-3 sont tracées les caractéristiques à l'obscurité (courbes en noir) et sous éclairement (courbes en bleu) des cellules synthétisées respectivement sur les substrats Mo_2 mT, Mo_10 mT et Mo_15 mT. Les trois types d'échantillons montrent des comportements sensiblement différents.

Dans le cas du substrat Mo_2 mT (Figure 4-1), sur toute la gamme de température explorée, il apparaît un croisement entre les caractéristiques mesurées à l'obscurité et celles mesurées sous lumière blanche ; ce phénomène est nommé « cross-over » [41] et semble mettre en évidence l'existence d'une barrière dont les effets ne se font plus ressentir sous éclairement blanc ; il y a photo-désactivation de cette barrière. Ce phénomène de « cross-over » est moins marqué sur

l'échantillon Mo_10 mT et n'est plus présent dans le cas du Mo_15 mT. Les débats sont encore vifs quant à l'origine matériau de cette barrière, nous y reviendrons par la suite. Quoiqu'il en soit, il semble que l'augmentation de la pression lors de la pulvérisation du contact arrière minimise le phénomène de « cross-over ». En revanche, l'augmentation de la pression semble favoriser l'existence d'une autre barrière, quant à elle principalement observable sur les caractéristiques acquises sous lumière blanche dans le quatrième quadrant (V positif et J négatif) ; cette barrière « roll-over » bloque les porteurs photogénérés mais ne semble pas bloquer le courant de diffusion comme remarquablement visible en Figure 4-3 (superposition des courbes dans le premier quadrant).

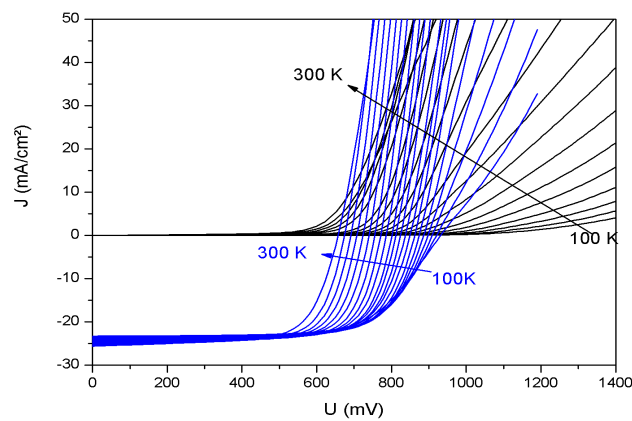


Figure 4-1: Courbes $J(V,T)$ pour un dispositif réalisé sur le molybdène 2 mT

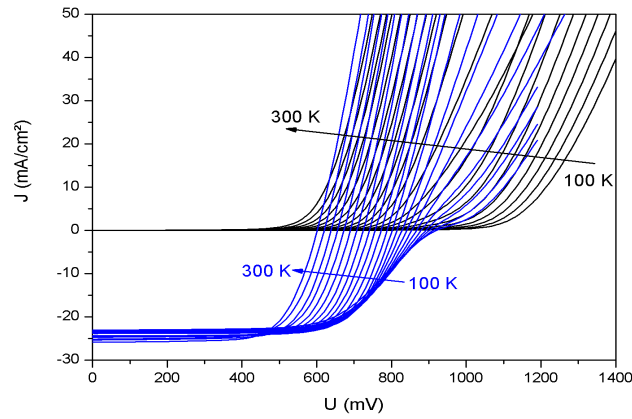


Figure 4-2: Courbes $J(V,T)$ pour un dispositif réalisé sur le molybdène 10 mT

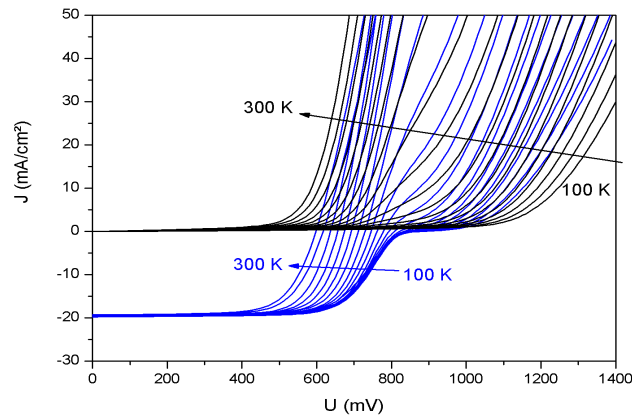


Figure 4-3: Courbes $J(V,T)$ pour un dispositif réalisé sur le molybdène 15 mT

Il apparaît donc clairement que les mécanismes de transport électronique sont très fortement influencés par la nature du contact arrière, bien que ce dernier ait la même résistance carré (cf. Chapitre 2).

4.1.2 Comparaison des trois dispositifs sous éclairement

Les caractéristiques $J(V)$ sous éclairement à 100 K des trois types de dispositif (i.e. réalisés sur Mo_2 mT, Mo_10 mT et Mo_15 mT) sont tracées en Figure 4-4. Cette figure met en exergue la différence de comportement proche de la V_{oc} , nommé « roll-over » en fonction du type de substrat utilisé.

La principale différence entre les différents contacts arrières concerne la largeur des zones intergranulaires, c'est-à-dire la quantité d'oxyde vecteur des composés sodés du substrat de verre sodé vers le CIGSe en croissance. L'apparition de ce « roll-over » semble être plus ou moins directement imputable à la quantité de sodium disponible lors de la croissance du CIGSe. Ce type de phénomène a déjà été reporté dans la littérature ; cependant, dans notre cas, le blocage apparaît quand la quantité de sodium apportée augmente ce qui est à l'opposé des conclusions de R. Caballero *et al.* [42] qui remarquent une diminution de cet effet de roll-over en augmentant la quantité disponible de sodium. Il est important de noter que dans ce dernier cas, les synthèses sont réalisées à basse température sur substrat de polyimide et que la source de sodium est du NaF.

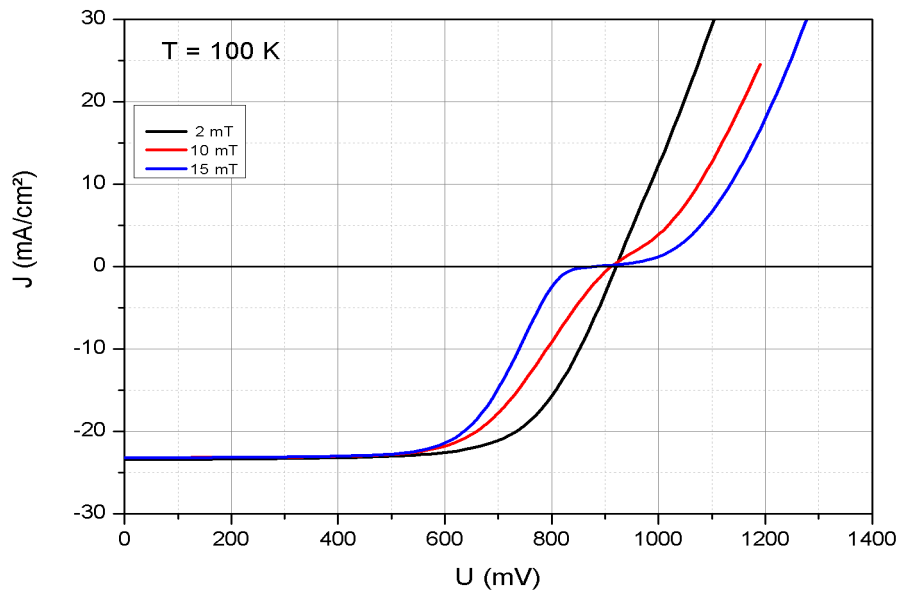


Figure 4-4: Caractéristiques $J(V)$ à 100 K des cellules réalisées sur les molybdènes 2 mT, 10 mT et 15 mT

A présent, nous allons chercher à déterminer dans notre cas l'origine de ce blocage et si possible sa localisation. Les trois origines possibles qui seront explorées sont :

- l'interface Mo/CIGSe,
- l'interface CIGSe/CdS,
- l'absorbeur CIGSe lui-même.

4.2 Interface Mo/CIGSe

Le changement de substrat peut amener à supposer que le problème rencontré provient directement de l'interface Mo/CIGSe. Afin de caractériser cette interface dans le cas de chaque type de substrat, des analyses par microscopie électronique (MET et MEB) ont été effectuées ; ces dernières ont été couplées à des analyses compositionnelles par XPS.

4.2.1 Observation par MET

La Figure 4-6 présente des images MET de l'interface Mo/CIGSe pour les dispositifs réalisés sur Mo_2 mT (A) et sur Mo_15 mT (C). On distingue pour chaque cas l'extrémité de la colonne de molybdène recouverte d'une fine couche de MoSe₂. La colonne de molybdène apparaît avec le plus fort contraste alors que la couche de MoSe₂ est repérable par la visualisation des plans de Van Der Waals formés ; son épaisseur est d'environ 10 nm dans les deux cas. Sur le dispositif réalisé sur Mo_2 mT, la couche de CIGSe s'est légèrement décollée lors de la préparation de l'échantillon et n'est pas visible sur cette image. En revanche, on peut voir la couche de CIGSe sur le dispositif déposée sur Mo_15 mT. Pour chaque type d'échantillon, la couche de CIGSe épouse la morphologie du MoSe₂. La désolidarisation du CIGSe de son substrat a lieu à l'interface MoSe₂/CIGSe et non à l'interface Mo/MoSe₂.

La Figure 4-5 montre une image de la zone intergranulaire de la couche de Mo après la croissance de CIGSe ; on peut y distinguer des plans de MoSe₂ qui semblent se former au dépens de l'oxyde. Ainsi, l'ensemble des surfaces des grains de Mo en contact avec la vapeur de sélénium semble réagir lors du protocole de dépôt du CIGSe pour former du MoSe₂. Dans le chapitre 2, il a été observé que ces surfaces/interfaces étaient oxydées ; il semble donc y avoir transformation de cet oxyde en MoSe₂.

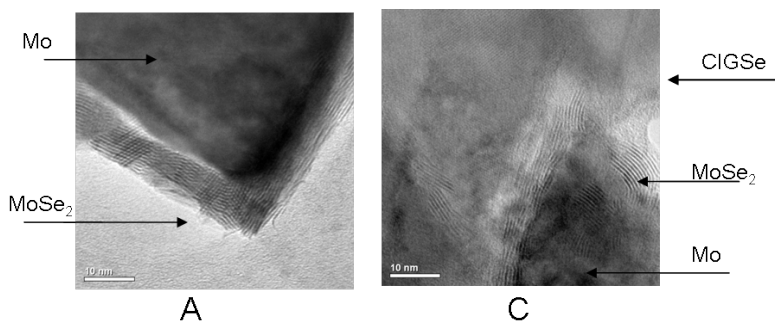


Figure 4-6: Interface Mo/CIGSe observée par MET
A : dispositif réalisé sur Mo_2 mT et C : dispositif réalisé sur Mo_15 mT

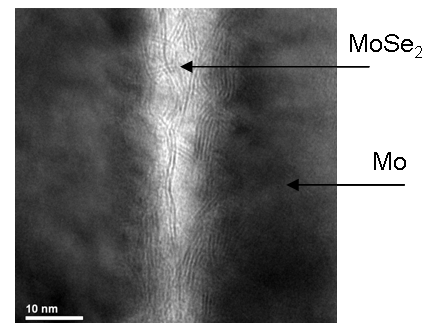


Figure 4-5: Zoom entre deux colonnes de molybdène après dépôt de CIGSe faisant apparaître des plans de MoSe₂

Cette analyse par MET de l'interface formée entre le contact arrière et l'absorbeur ne permet pas de mettre en évidence une quelconque différence notable entre les différents types de substrat verre/Mo. Dans tous les cas, une fine couche de 10 nm de MoSe₂ se forme à l'interface Mo/CIGSe mais ne semble pas être un candidat pour expliquer l'évolution observée du comportement optoélectronique des cellules en fonction du contact arrière.

4.2.2 Observations par MEB

Pour étudier la morphologie des interfaces Mo/CIGSe, les couches de CIGSe ont été décollées de leur substrat suivant le procédé de « lift-off » présenté en annexe. Il est ainsi possible d'observer indépendamment la face arrière du CIGSe et la surface du molybdène après croissance de l'absorbeur. La Figure 4-7 montre des images MEB de ces deux faces pour les trois types de substrats étudiés ; les images du haut correspondent à la face arrière du CIGSe et les images du bas correspondent à la surface du molybdène qui étaient en contact.

Pour chaque type de substrat, la surface du molybdène est semblable à ce qu'elle était avant la croissance du CIGSe ; aucun changement morphologique n'est visible par rapport à ce qui a été observé dans le chapitre 2 malgré la présence de la fine couche de MoSe₂ superficielle. En revanche, les faces arrières du CIGSe montrent des structures dont la compacité apparaît différente. En effet, dans le cas de la couche de CIGSe du dispositif A (crû sur Mo_2mT), la structure est dense et on peut deviner l'empreinte laissée par les grains de molybdène alors que dans le cas du CIGSe du dispositif C (crû sur Mo_15 mT), il est impossible d'observer un lien direct avec la structure du molybdène associé. Dans ce dernier cas, la couche semble moins compacte, faisant apparaître des vides intergranulaires (vides dits de « Kirkendall » [43]). Ces observations corroborent les conclusions du chapitre 3 concernant la présence de plus petits grains à proximité du contact arrière lorsque la pression d'argon lors du dépôt du Mo est faible.

4.2 Interface Mo/CIGSe

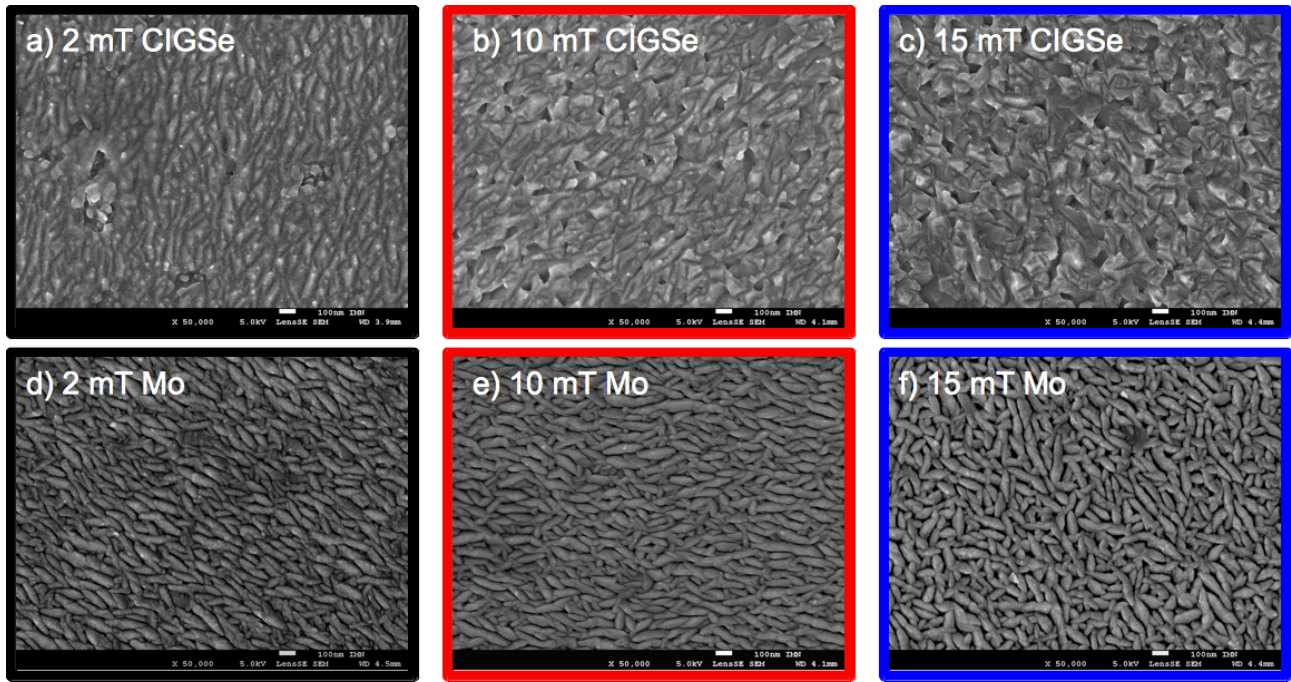


Figure 4-7: Images MEB de l'interface Mo/CIGSe pour les trois dispositifs réalisés sur substrat SLG/Mo 2 mT, Mo_10 mT et Mo_15 mT. Les images du haut sont des images de la face arrière du CIGSe et les images du bas représentent la face molybdène.

4.2.3 Étude de la composition chimique par XPS

Les échantillons observés par MEB dans le paragraphe précédent ont aussi été étudiés par XPS afin de déterminer la composition chimique du côté CIGSe et du côté Mo. En Figure 4-8 sont présentés les pics Na1s acquis sur le Mo ; comme attendu, il est détecté une quantité plus importante de sodium à la surface du Mo_15 mT que sur celles de Mo_10 mT et Mo_2 mT. En revanche, comme montré en Figure 4-9, cette tendance s'inverse pour les mesures effectuées sur la face arrière du CIGSe ; le signal du sodium est plus important en face arrière du CIGSe crû sur Mo_2 mT qu'en face arrière du CIGSe déposé sur Mo_15 mT. Cette observation peut a priori sembler en contradiction avec les résultats de l'analyse du côté du Mo. Néanmoins, l'analyse XPS donne une information sur la composition globale d'un plan de surface, sans distinction entre les grains et les joints de grains du CIGSe, or il a été montré que le sodium ségrège majoritairement aux joints de grains [44]. Les observations par MEB montrées dans le paragraphe précédent ainsi que dans le chapitre 3 ont mis en évidence la présence de plus petits grains à proximité du contact arrière lorsque le CIGSe a crû sur Mo_2 mT, la densité de joints de grains et donc la quantité de Na mesurée est donc plus importante sur la face arrière du CIGSe déposé sur ce substrat. Les informations données par l'XPS concernant le Na dans ce cas correspondent donc majoritairement aux joints de grains, il est donc très risqué de comparer les informations d'une couche à une autre si leurs tailles de grains sont différentes.

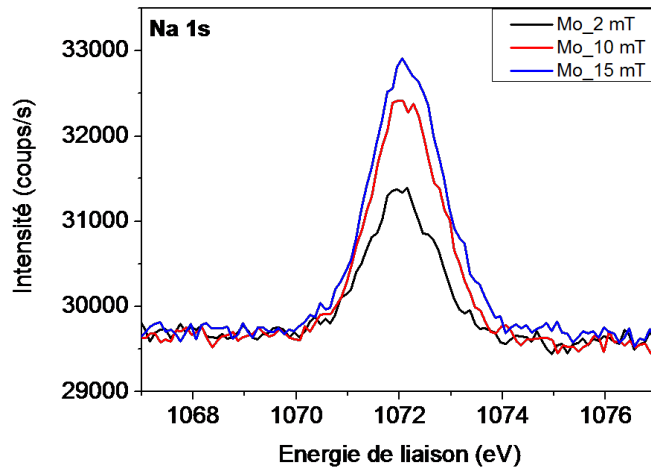


Figure 4-8: Spectre XPS faisant apparaître le pic Na1s face molybdène après décollement de l'interface Mo/CIGSe

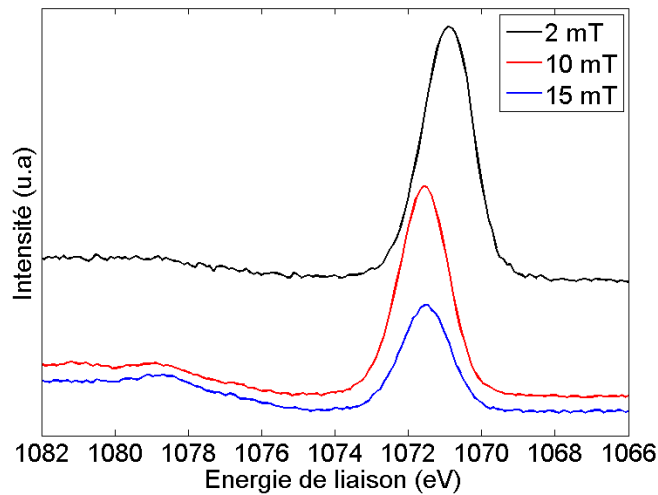


Figure 4-9: Spectre XPS faisant apparaître le pic Na1s en face arrière du CIGSe crû sur Mo_2 mT, Mo_10 mT et Mo_15 mT

Conclusion partielle :

Les résultats des analyses MET des interfaces Mo/CIGSe formées sur les différents substrats n'ont pas mis en évidence de profondes différences ; elles contiennent toutes une fine couche de MoSe₂ d'environ 10 nm. Les observations réalisées par MEB et les analyses chimiques XPS mettent quant à elles en avant quelques différences de morphologie et de composition. Cependant, à ce niveau de connaissance, il serait très risqué de conclure quant à l'origine de la perte de V_{oc} sur Mo_15 mT en corrélation avec la nature de l'interface Mo/CIGSe.

4.3 Interface CIGSe/CdS

4.3.1 $V_{oc} = f(T)$

En Figure 4-10 est présentée la dépendance en température de la V_{oc} des cellules synthétisées sur chaque type de substrat. L'évolution est linéaire sur toute la gamme de température pour le dispositif réalisé sur Mo_2 mT alors que l'on peut distinguer deux régimes pour les dispositifs réalisés sur Mo_10 mT et Mo_15 mT. Ces deux régimes correspondent à l'apparition de la barrière sous éclaircissement à basse température.

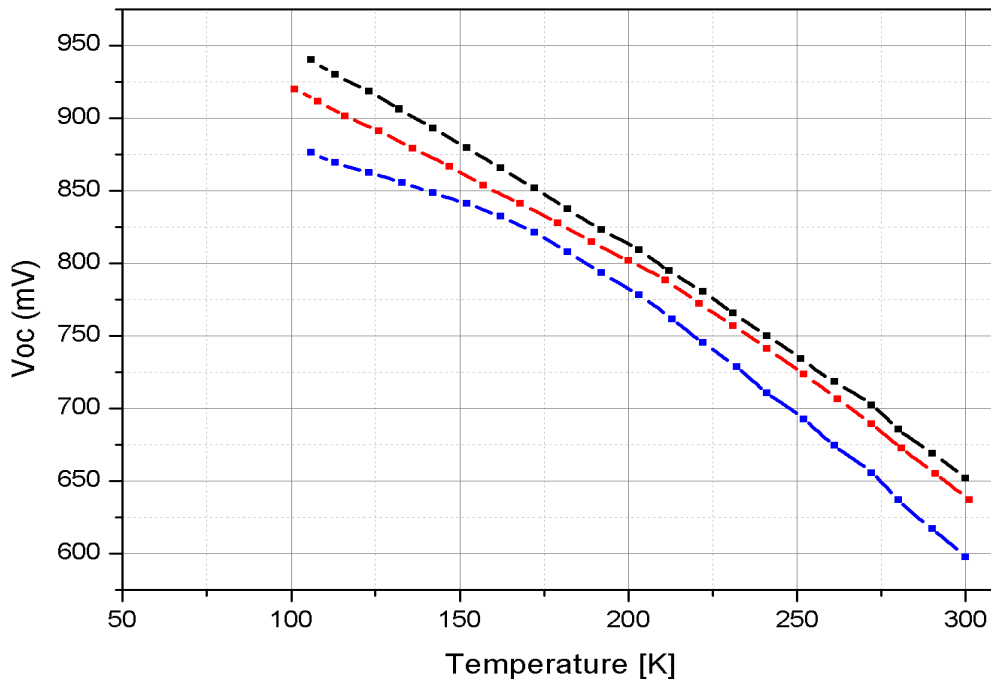


Figure 4-10: Dépendance en température de la V_{oc} pour les dispositifs réalisés sur Mo_2 mT, Mo_10 mT et Mo_15 mT

L'extrapolation à 0 K de la partie linéaire des trois évolutions (entre 200 K et 300 K) permet, en considérant le facteur d'idéalité constant, d'accéder à l'énergie d'activation de recombinaison des porteurs, propre à chacun des dispositifs. Pour les trois types de dispositifs, il est trouvé une énergie d'activation de $1,15 \pm 0,01$ eV. De telles valeurs, proches de l'énergie du gap du matériau, indiquent que le mécanisme de recombinaison dominant a lieu dans la zone de charge d'espace et non pas à l'interface CIGSe/CdS.

4.3.2 Mesures J(V,T) sous éclairage rouge

Le CdS a la particularité d'absorber une partie du spectre solaire ($\lambda < 550$ nm) ; cette photo-excitation est reconnue bénéfique pour le comportement des dispositifs. En utilisant un filtre qui ne laisse passer que les longueurs d'onde supérieures à 610 nm (i.e. filtre rouge), il est possible de caractériser les cellules solaires sans photo-exciter le CdS, ce qui permet d'explorer les caractéristiques optoélectroniques de l'interface CIGSe/CdS dans un état différent et souvent de mettre en évidence des phénomènes physiques localisés proches de la jonction. Dans la présente étude, de telles mesures ont été effectuées afin de mettre à jour d'éventuelles différences entre les dispositifs synthétisés sur les trois types de substrat.

En Figures 4-11, 4-12 et 4-13 sont représentées les caractéristiques J(V) à l'obscurité (courbes noires), sous lumière avec filtre rouge (courbes rouges) et sous lumière blanche (courbes bleues) à 100 K, 200 K et 300 K des trois types de dispositifs.

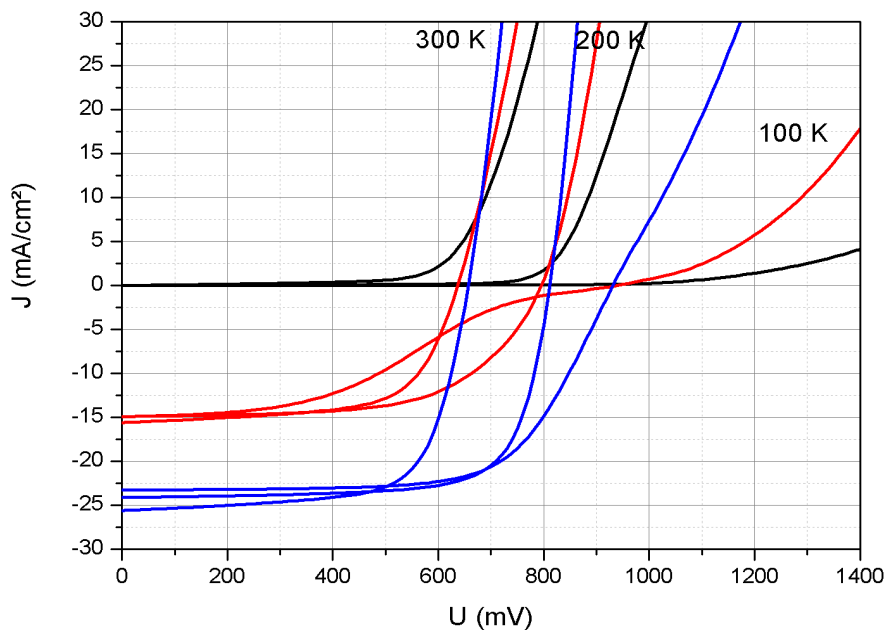


Figure 4-11: Caractéristiques J(V) du dispositif réalisé sur Mo₂ mT sous obscurité, sous illumination avec filtre rouge et sous lumière blanche pour des températures de 100 K, 200 K, 300 K

Les courbes J(V) en Figure 4-11 correspondent au dispositif réalisé sur Mo₂ mT. Dans le quadrant supérieur ($J > 0$), la pente de la partie quasi-linéaire des caractéristiques évolue en fonction de l'illumination ; la pente la plus faible étant toujours celle correspondant à la mesure à l'obscurité

et la plus forte celle correspondant à la mesure sous illumination blanche. Les caractéristiques sous lumière rouge se situent toujours entre celles à l'obscurité et sous lumière blanche. Cette évolution semble indiquer une dépendance principalement à l'intensité du flux lumineux plutôt qu'au spectre lumineux incident. Il semble y avoir une photo-excitation bénéfique qui permet de supprimer la barrière présente dans le noir pour les porteurs majoritaires qui n'est pas liée à la présence du CdS.

Pour les dispositifs réalisés sur Mo_10 mT et Mo_15 mT, les caractéristiques $J(V)$ (Figures 4-12 et 4-13) sous lumière rouge ont des comportements semblables aux mesures réalisées à l'obscurité et sous lumière blanche lorsque $V > V_{oc}$. Pour $V < V_{oc}$, on ne remarque pas non plus la forme en coude « red-kink » souvent observée dans l'état de l'art. Dans ce cas, il ne semble pas y avoir non plus d'influence particulière liée à la photo-excitation spécifique du CdS.

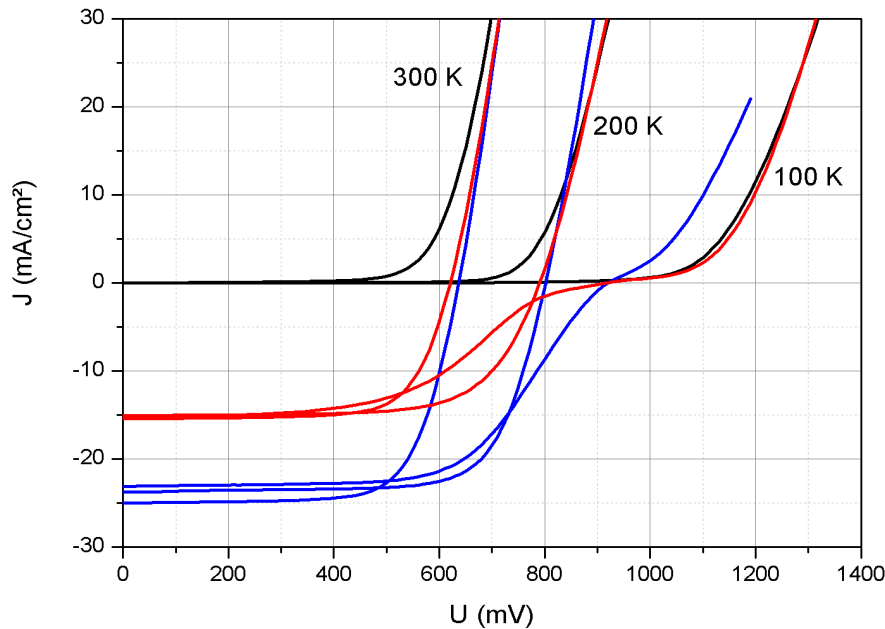


Figure 4-12: Caractéristiques $J(V)$ du dispositif réalisé sur Mo_10 mT sous obscurité, sous illumination avec filtre rouge et sous lumière blanche pour des températures de 100 K, 200 K, 300 K

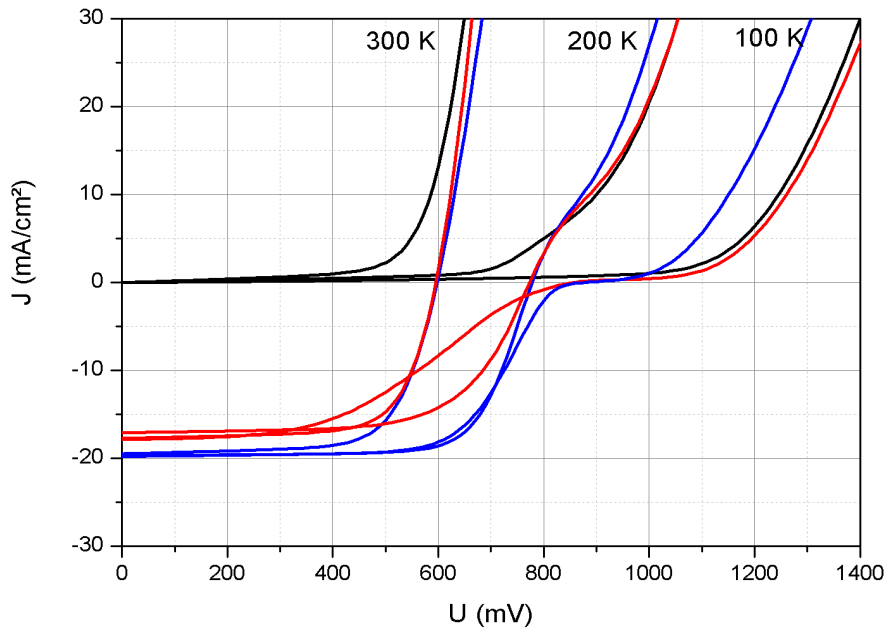


Figure 4-13: Caractéristiques $J(V)$ du dispositif réalisé sur $\text{Mo}_{15} \text{ mT}$ sous obscurité, sous illumination avec filtre rouge et sous lumière blanche pour des températures de 100 K, 200 K, 300 K

Ainsi, d'après cette étude, les évolutions observées entre les caractéristiques blanches et les caractéristiques rouges sont majoritairement imputables à la densité de photons incidents. Dans tous les cas de figure, il n'a pas été observé de signature d'une quelconque influence de la photo-excitation du CdS à travers l'apparition de « red-kink » même à basse température.

Conclusion sur l'exploration de l'interface CIGSe/CdS

Les mesures réalisées sous éclairage avec et sans filtre ne permettent pas d'exhiber de différences particulières quant à l'apparition de la barrière rencontrée sous éclairage à basse température. La photo-excitation du CdS ne semble pas avoir de rôle particulier sur le comportement $J(V,T)$, et l'énergie d'activation, proche de la valeur de la bande interdite du matériau, semble indiquer des mécanismes de recombinaison majoritaires plutôt au sein du CIGSe qu'au niveau d'une interface. À partir de ces observations, il est difficile d'avoir recours à un problème situé à l'interface CIGSe/CdS pour expliquer la perte de V_{oc} sur $\text{Mo}_{15} \text{ mT}$.

Le blocage ne semblant pas provenir majoritairement d'une hétéro-interface, il a été exploré une origine singulière au CIGSe crû par procédé trois étapes bitherme.

4.4 Problème matériau/croissance

Il est important de rappeler que les couches de CIGSe étudiées ont été synthétisées simultanément sur chaque type de substrat suivant le procédé dit standard décrit dans le chapitre 3. Une des étapes clé de ce procédé est la fin de la deuxième étape, lorsque la composition globale de la couche en croissance passe de sous-stoechiométrique à sur-stoechiométrique en cuivre. La méthode utilisée au laboratoire pour détecter cette transition est de visualiser l'augmentation de la puissance que doit fournir le système de chauffage des substrats pour maintenir ces derniers à une température constante (cf. chapitre 3). Ce phénomène est associé à l'augmentation de l'émissivité de la couche en croissance due à l'apparition d'une phase secondaire de Cu_xSe en surface des grains. Cette phase ségrège lorsque la couche de CIGSe n'a plus la capacité d'intégrer du cuivre dans sa structure cristalline. Cette transition Cu-pauvre/Cu-riche est généralement aussi associée à la recristallisation de la couche de CIGSe. Le laboratoire a récemment proposé un modèle pour expliquer ce phénomène [40] ; il est basé sur la migration des joints de grains associée à l'annihilation de la barrière électrostatique présente au niveau des défauts 2D lorsque la couche n'est plus Cu-pauvre.

Le choix de synthétiser les couches minces de CIGSe simultanément (i.e. lors d'un même dépôt) sur l'ensemble des substrats permet de comparer des échantillons avec un taux de cuivre globalement identique, mais la morphologie différente des couches observées en MEB dans le chapitre 3 semble indiquer une recristallisation spécifique à chacun des substrats pour une valeur de y spécifique au cours de l'étape 2. Le modèle suggère également que tout élément permettant d'annihiler la barrière électrostatique peut engendrer la recristallisation, le Na pourrait donc favoriser cette recristallisation [45]. Une couche contenant beaucoup de sodium pourrait ainsi recristalliser avant la transition Cu-pauvre/Cu-riche alors qu'une couche exempte de sodium aurait impérativement besoin de passer par une composition sur-stoechiométrique en cuivre pour déclencher le phénomène de recristallisation. La recristallisation n'a donc pas nécessairement lieu simultanément sur tous les substrats SLG/Mo ; elle pourrait être plus précoce sur Mo_15 mT qui est plus perméable au sodium que sur Mo_2 mT.

Cette hypothèse de recristallisation précoce sur Mo_15 mT est corroborée par la présence des vides de Kirkendall [43] qui seraient la conséquence de lacunes créées lors de l'interdiffusion des atomes de cuivre, d'indium et de gallium.

Ces remarques tendent à laisser penser que le changement de perméabilité au sodium de la

couche mince de Mo pourrait influencer la dynamique de formation de la couche mince de CIGSe (dans le cas du procédé trois étapes), ce qui pourrait être à l'origine des modifications de performances des cellules solaires. Cette hypothèse a été explorée et les résultats de l'étude font l'objet des sections suivantes.

4.4.1 Modification du procédé de dépôt

D'après les considérations présentées ci-dessus, il semble que la nature de la couche mince de Mo (i.e. sa perméabilité au Na) ne soit pas le seul paramètre à prendre en compte pour essayer d'expliquer la chute de V_{oc} observée sur Mo_15 mT, mais qu'il faille aussi considérer la nature du procédé de croissance, en particulier la transition Cu-pauvre/Cu-riche.

Les travaux présentés ici ont pour but d'explorer la possibilité d'augmenter la V_{oc} atteinte par les cellules crues sur Mo_15 mT en jouant sur la transition Cu-pauvre/Cu-riche détectée par la méthode EPD.

Approche expérimentale :

Au regard de l'ensemble des dépôts de CIGSe réalisés pendant cette thèse (plus de 100) sur les trois types de Mo étudiés, une intuition nous a poussés à essayer de minimiser la quantité de cuivre en excès apportée en fin de deuxième étape. Dans la suite sont donc présentés les résultats de deux dépôts typiques (3 étapes bitherme standard, cf. chapitre 3) de CIGSe sur des substrats de Mo_15 mT ; la seule différence entre les deux étant la différence d'augmentation du signal OP, ce qui correspond à faire varier la quantité d'excès de cuivre apporté en fin de deuxième étape. Ainsi, en première approche, l'épaisseur de la phase superficielle secondaire de Cu_xSe formée pour chacun des dépôts est plus ou moins importante.

Caractéristiques $J(V)$:

Comme il peut être observé en Figure 4-14, les deux dispositifs se distinguent clairement au niveau de leur V_{oc} . Le dispositif à base du CIGSe ayant crû avec un excès de cuivre amoindri par rapport au procédé standard montre une V_{oc} supérieure d'environ 30 mV par rapport à ce dernier. Cet exemple, parmi beaucoup d'autres, indique une évolution claire de la tension de circuit ouvert par modification du procédé de dépôt (ici l'excès de cuivre en fin de deuxième étape) sur le substrat Mo_15 mT. On notera aussi une légère augmentation du facteur de forme liée en partie à l'augmentation de la résistance parallèle. En revanche, le courant de court-circuit reste inchangé.

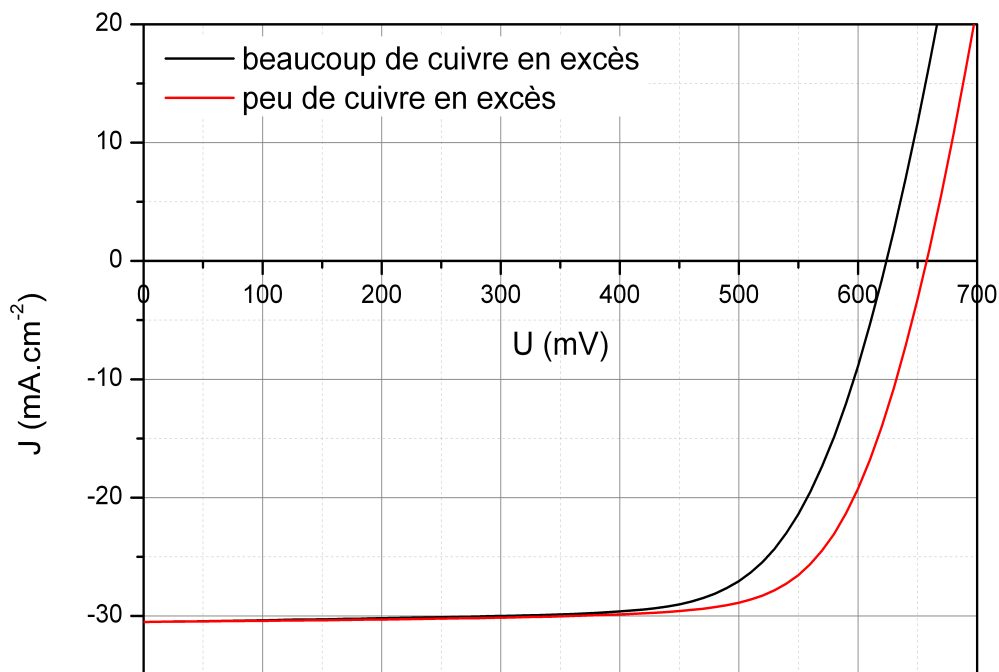


Figure 4-14: $J(V)$ à 290 K sur deux dispositifs réalisés sur Mo_15 mT avec deux excès de cuivre différent en fin de deuxième étape. Pour la courbe rouge le taux de cuivre a été plus faible que pour la courbe en noire.

L'étude des caractéristiques $J(V)$ de ces deux dispositifs à basse température (120 K), présentées en Figure 4-15, met en évidence deux comportements radicalement différents. La courbe noire, qui correspond à l'excès de cuivre le plus important, montre une barrière similaire (voire plus prononcée) que celle observée précédemment (cf. Figure 4-3) alors que la courbe en rouge, qui correspond à l'excès de cuivre le plus modeste, ne fait apparaître aucune barrière.

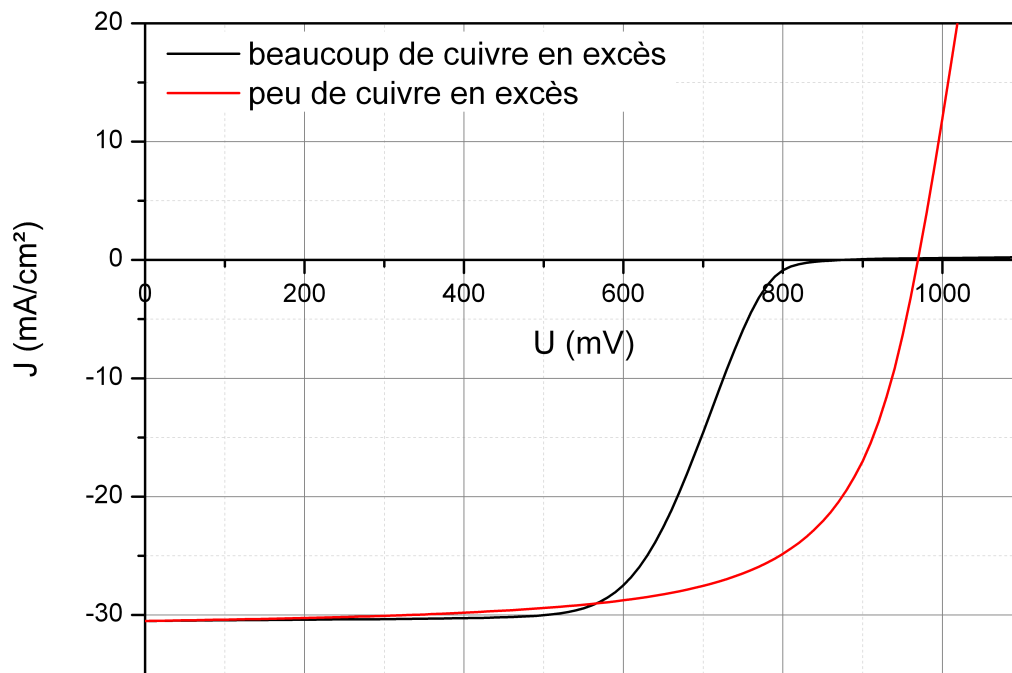


Figure 4-15 : Courbes $J(V)$ à 120 K sur des dispositifs réalisés sur Mo_15 mT avec deux sur-stoechiométries différentes en fin de deuxième étape. En rouge, la sur-stoechiométrie a été faible, alors qu'en noir elle a été plus importante.

De cette observation, il semble possible de corréler la présence de la barrière et la perte de V_{oc} .

Au regard des résultats obtenus sur les différents substrats, il apparaît qu'une barrière modeste ne soit pas trop pénalisante pour la V_{oc} des dispositifs alors qu'une barrière trop importante l'est.

Dans le cas d'une barrière trop importante, la V_{oc} pourrait être pénalisée par des recombinaisons proches de l'interface CIGSe/CdS comme le suggère le changement de régime d'évolution de la courbe de $V_{oc} = f(T)$ montrée ci-avant pour le Mo_15 mT. Néanmoins, à ce stade d'analyse, il est risqué d'aller plus en avant sur de telles conclusions ; des travaux sont actuellement en cours au laboratoire pour explorer plus en détails ces hypothèses.

Conclusion partielle :

Ces résultats expérimentaux mettent en évidence que la perte de V_{oc} sur Mo_15 mT peut être corrélée à l'existence d'une barrière s'opposant à basse température au transport des porteurs de charges. La hauteur de cette barrière, ou son influence, peut être contrôlée en changeant le procédé de croissance du CIGSe ; en particulier en faisant varier la quantité de cuivre excédentaire apporté en fin de deuxième étape.

Il semble donc que l'origine de la perte de V_{oc} des dispositifs crûs sur Mo_15 mT ne soit liée ni à l'interface Mo/CIGSe, ni à l'interface CIGSe/CdS mais majoritairement à la région du CIGSe formée entre la fin de la deuxième étape et la troisième étape. La partie suivante est dédiée à une discussion sur les différences matériau induites par cette nature de changement du procédé.

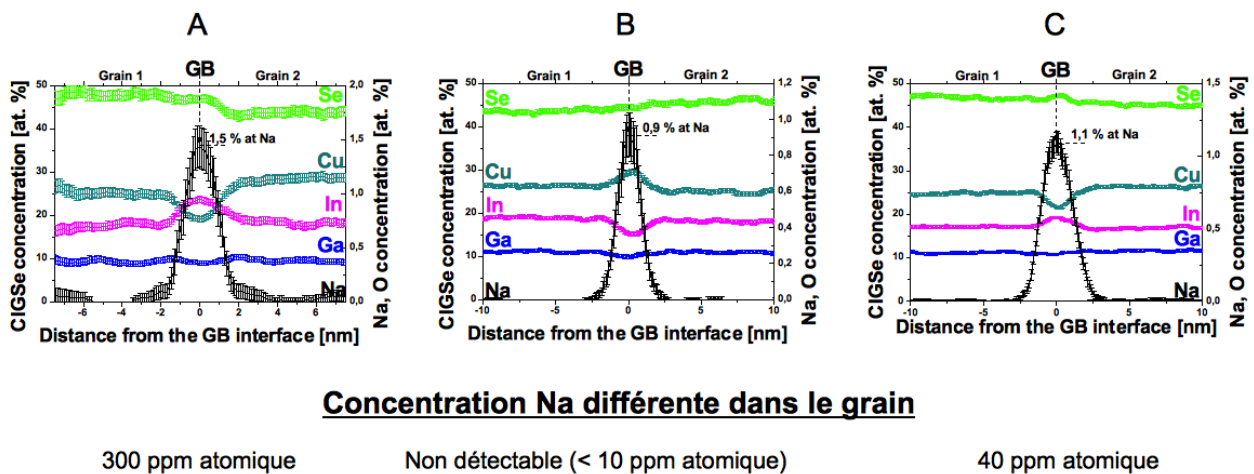
4.4.2 Discussion

Les résultats montrés dans ce chapitre tendent à montrer que la modification du comportement optoélectronique des dispositifs observée sur les différents substrats verre/Mo n'est pas exclusivement le fruit de la perméabilité au sodium du contact arrière, mais aussi la conséquence du choix d'un procédé dit standard. Dans la suite, nous discuterons des origines potentielles de la présence de la barrière observée sur les $J(V)$ à basse température qui semble être corrélée à la perte de V_{oc} rencontrée lorsqu'un excès de cuivre standard est apporté en fin de deuxième étape lors de la synthèse du CIGSe sur Mo_15 mT. Les hypothèses émises seront ensuite confrontées aux résultats obtenus à partir d'un même procédé sur les différents types de verre/Mo.

Le signal OP mesuré, directement lié à l'émissivité de la couche en croissance [46], augmente avec le taux de couverture de la couche de CIGSe par la phase secondaire de Cu_xSe jusqu'à se stabiliser lorsque la totalité de la surface est recouverte d'une épaisseur suffisante de Cu_xSe pour dominer l'émissivité de l'échantillon ; ainsi, tant que ce signal n'a pas atteint son maximum, il peut être supposé que toute la surface de la couche de CIGSe ne soit pas totalement recouverte de Cu_xSe , sinon d'une couche d'épaisseur trop faible. Dans le cas de notre procédé standard, le maximum du signal n'étant pas atteint, il sera émis l'hypothèse que les grains de Cu_xSe en surface de CIGSe ont tout juste percolé. Ainsi, lorsque l'excès de cuivre apporté est moindre, on peut considérer que la couche est seulement partiellement recouverte de Cu_xSe sous forme d'îlots, ce qui laisse des zones de CIGSe nues. L'apport des éléments de groupe III (sous flux de sélénium) lors de la troisième

étape formera très probablement une homo-interface CIGSe(recristallisé)/CIGSe parallèle au plan du substrat de nature différente selon que la zone est recouverte ou non de Cu_xSe .

Le phénomène de recristallisation est connu dans le domaine de la métallurgie pour draguer les impuretés des grains vers les joints de grains. Dans le cas de la recristallisation des couches de CIGSe crues par procédé trois étapes, les études récentes menées à l'aide de sonde atomique tomographique ont permis de mettre en évidence que les atomes de sodium présents au sein des grains avant la fin de la deuxième étape ne le sont plus à la fin de la deuxième étape [47]. Cette observation laisse deux voies d'interprétation, la première considérant que l'absence de lacunes de cuivre, lorsque la couche est stoechiométrique, chasse le Na vers les joints de grains, et la seconde que, lors de la recristallisation, les atomes de sodium sont dragués aux joints de grains. Tout le débat réside dans la concomitance ou non de la recristallisation et de l'atteinte de la stoechiométrie. Quoiqu'il en soit, le fait est que lors de la sur-stoechiométrie en cuivre, la grande majorité des atomes de Na ne sont plus présents dans les grains mais en surface des grains et très probablement en surface de la couche mince en croissance ; de plus, à la fin du procédé, la concentration en sodium au sein des grains est environ dix fois plus faible que ce qu'elle est avant la sur-stoechiométrie (40 ppm contre 300 ppm, cf. Figure 4-16). Il est donc très probable que l'excès de Na vienne s'accumuler à l'interface CIGSe(recristallisée)/CIGSe créée entre la fin de la deuxième étape et le début de la troisième étape.



Concentration Na identique au joint de grain

Figure 4-16: Analyses compositionnelles par sonde atomique (Lawatap) du joint de grain de CIGSe à trois étapes différentes de la croissance : A) En début de deuxième étape B) En fin de deuxième étape, sur-stoechiométrie en cuivre C) Après troisième étape (résultats issus des travaux de François Couzinie-Devy GPM Rouen)

Cette hypothèse est en accord avec les profils SIMS présentés en Figure 4-17 qui montrent effectivement un pic de sodium à environ un quart de l'épaisseur du CIGSe, c'est-à-dire au niveau de l'interface CIGSe(recristallisée)/CIGSe.

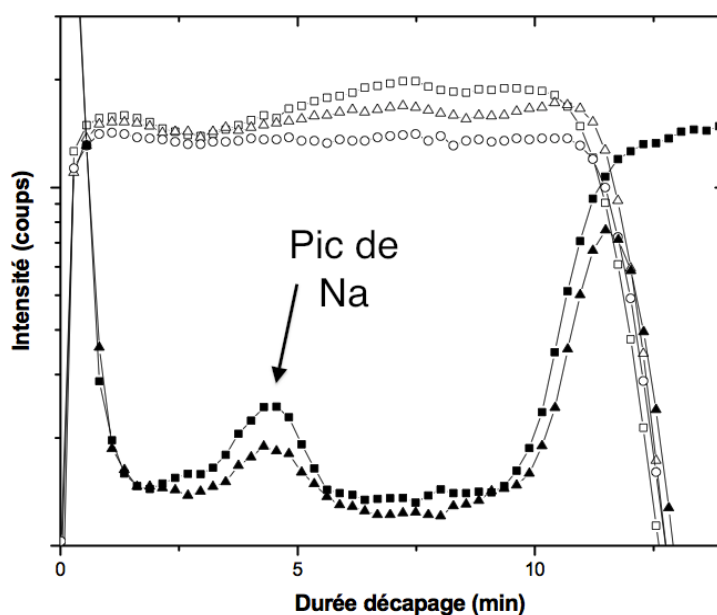


Figure 4-17: En noir, deux profils SIMS du sodium dans des couches de CIGSe. Un pic de sodium apparaît au premier tiers de la surface de la couche, Thèse François Couzinie-Devy [48]

La principale différence concernant les deux dépôts réalisés sur Mo_15 mT est la quantité de cuivre en excès apportée en fin de deuxième étape, qui comme discuté précédemment jouerait sur le taux de recouvrement de la couche de Cu_xSe (le sodium n'est a priori pas soluble dans le séléniure de cuivre) ; un recouvrement important minimise les chances d'évacuer les composés sodés de l'interface CIGSe(recristallisé)/ Cu_xSe puis CIGSe(recristallisé)/CIGSe (Figure 4-18).

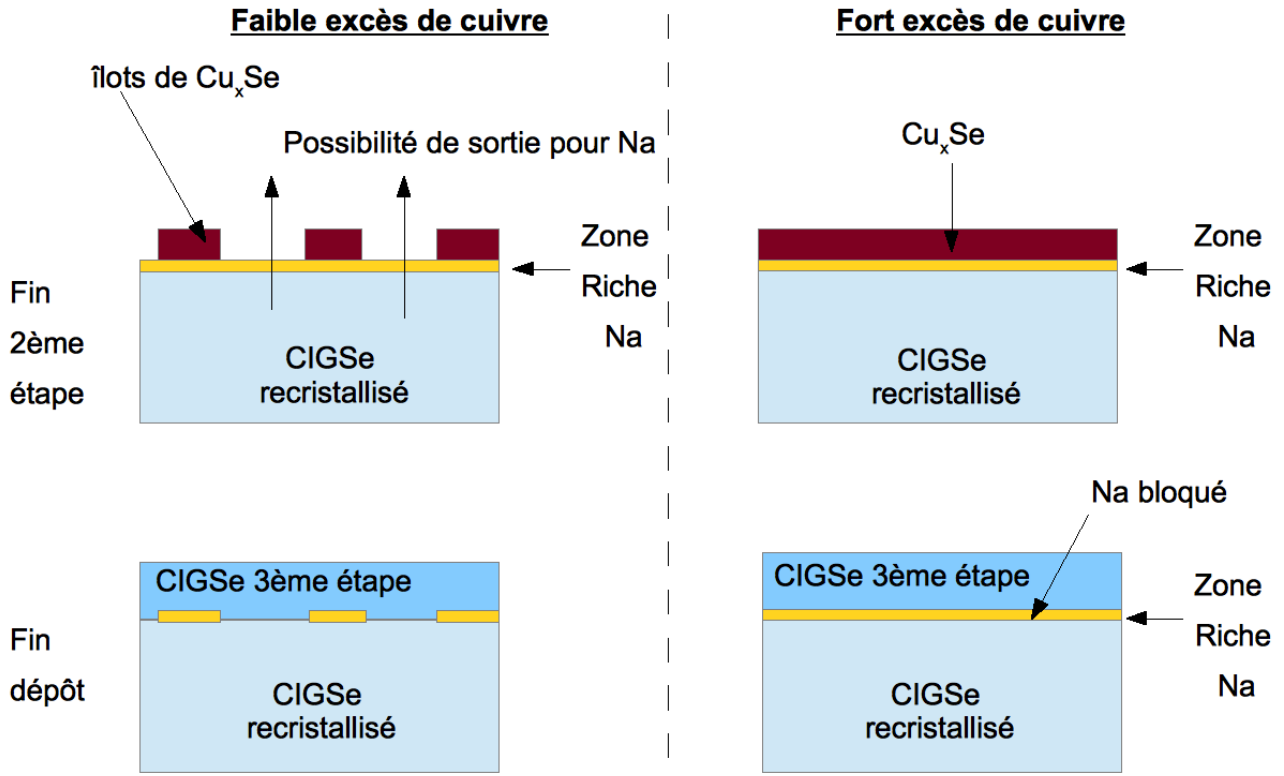


Figure 4-18: Schéma indiquant la différence entre les deux dépôts sur $Mo_{15} mT$ en fin de deuxième étape et en fin de dépôt

Nous supposons maintenant qu'à une température donnée, pour un type de contact arrière verre/Mo donné, l'augmentation du taux de recouvrement du Cu_xSe favorise la présence de Na à l'interface CIGSe(recristallisé)/CIGSe. D'après les résultats montrés dans le paragraphe précédent, il semble que la présence de sodium à cette interface ne soit pas souhaitable pour les performances du dispositif. Nous proposons ici deux approches permettant d'interpréter ce fait :

- La première consiste à interpréter la localisation d'une importante quantité de sodium comme une zone à forte densité de défauts. Ces derniers peuvent être des lieux favorisant les recombinaisons de porteurs, donc pouvant induire des pertes de V_{oc} . Dans le cas présent, ces défauts sont dans une zone où règne un champ électrique très important et il n'a pas été observé de mécanisme de recombinaisons par effet tunnel, aussi il y a peu de chance que ces défauts soient des centres recombinants. En revanche, une densité très importante de ces défauts peut induire un ancrage du niveau de Fermi à une énergie qui peut évoluer à la fois en fonction de la teneur en sodium, du stimulus optique et du stimulus électrique. Dans chaque cas, la distribution de potentiel depuis le contact avant du dispositif jusqu'à son contact arrière s'en voit perturbée.

- La seconde a trait à la modification de la structure de bandes induite par l'accumulation de sodium proche de la jonction CIGSe/CdS. Il a été observé par sonde atomique tomographique que statistiquement les zones à forte densité de sodium sont déficitaires en cuivre. Il est aujourd'hui relativement bien établi qu'un déficit de cuivre localisé induit une barrière énergétique s'opposant au mouvement des trous (i.e. perturbation du haut de la bande de valence du matériau) [49]. Ce phénomène pourrait être à l'origine de la barrière observée sur les caractéristiques $J(V)$ à basse température seulement dans le cas où une grande quantité de sodium est restée piégée (procédé sur Mo_15 mT et fort excès de Cu).

–

Les Figures 4-19 et 4-20 représentent respectivement les structures de bandes probables du CIGSe synthétisées sur Mo_2mT et Mo_15mT pour $V < V_{oc}$. La structure avec peu de sodium (Mo_2mT) ne présente pas de défaut, alors que la structure contenant plus de sodium (Mo_15mT) laisse apparaître une barrière pour les trous au niveau de la bande de valence qui peut entraîner des recombinaisons et une perte de V_{oc} en fonction de sa position (dépendante de l'excès de cuivre en fin de deuxième étape).

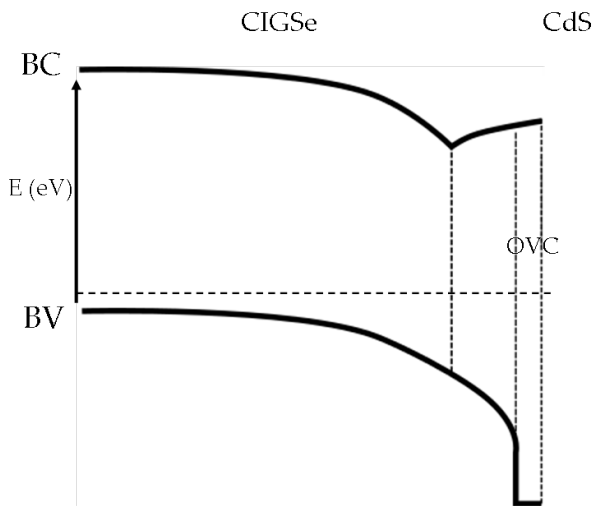


Figure 4-19 : Structure de bande au sein du CIGSe en absence de défaut (Mo_2mT)
 $V < V_{oc}$

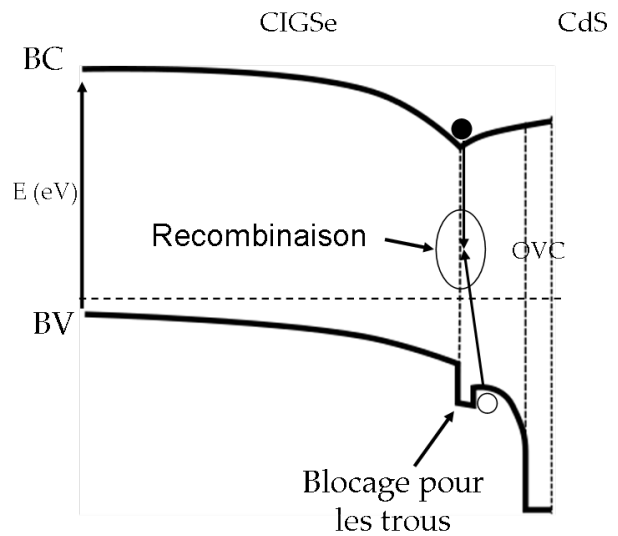


Figure 4-20 : Structure de bande au sein du CIGSe avec la présence d'un défaut (Mo_15mT)
 $V < V_{oc}$

Si nous confrontons maintenant ces hypothèses aux résultats obtenus lors du chapitre 3 (dépôt simultané sur les différents contacts arrières), la perméabilité au sodium des couches minces de Mo croît avec la pression d'argon durant la pulvérisation. Aussi, il est très probable que la quantité de sodium accumulée à l'interface CIGSe(recristallisé)/CIGSe(3^{ème} étape) croisse de Mo_2 mT à Mo_15 mT ; de plus, la présence de plus petits grains proche du substrat sur Mo_2 mT (pour un même apport d'excès de cuivre) peut agir comme une zone de rétention de sodium (densité importante de joints de grains) proche du contact arrière qui a donc moins de chance d'être évacué vers l'interface CIGSe(recristallisé)/CIGSe(3^{ème} étape). Pour une même quantité d'excès de cuivre en fin de deuxième étape, il semble pouvoir s'accumuler une quantité de sodium croissante de Mo_2 mT à Mo_15 mT ; il apparaît donc logique que la barrière observée à basse température soit d'autant plus importante que la couche de molybdène est déposée avec une pression d'argon importante.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré quelles pouvaient être les origines de la perte de V_{oc} observée sur les dispositifs réalisés sur Mo_15 mT. Les études menées tendent à montrer que cette perte de V_{oc} peut être corrélée à l'existence d'une importante barrière au mouvement des porteurs de charges dont les effets sont visibles à basse température. Afin de déterminer l'origine matériau de cette barrière électronique, des études des interfaces Mo/CIGSe et CIGSe/CdS ont été menées ; néanmoins les différences observées n'ont pas permis de conclure quant à une origine probable. Les soupçons se sont ensuite portés sur le matériau CIGSe lui-même et il a pu être montré que la V_{oc} des cellules synthétisées sur Mo_15 mT pouvait être contrôlée en faisant varier la quantité de cuivre excédentaire apportée en fin de deuxième étape. Nous avons interprété ce phénomène par le fait que si l'excédent de cuivre apporté avant la fin de la croissance est bénéfique car il permet de déclencher la recristallisation de la couche de CIGSe (nécessaire à l'obtention de très hauts rendements), il entraîne en revanche aussi l'accumulation des atomes de sodium en surface de la couche en croissance. En particulier, ce phénomène pourrait être à l'origine de l'accumulation de sodium en sub-surface du CIGSe d'autant plus importante que la quantité de cuivre excédentaire l'est. Un tel scénario permet aussi d'interpréter l'ensemble des observations présentées dans le chapitre 3. Au-delà, ces résultats mettent en avant l'importance que peut revêtir l'interface formée entre le CIGSe résultant de la recristallisation en fin de deuxième étape et celui issu de la troisième étape.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de cette thèse, le laboratoire a pu acquérir une machine de dépôt de molybdène par pulvérisation cathodique magnétron. Cet élément manquant a permis au laboratoire de devenir autonome dans la réalisation de cellules complètes.

Cette thèse avait trois objectifs principaux :

1. Explorer la corrélation existant entre les conditions de dépôt du molybdène par pulvérisation cathodique et les propriétés du contact arrière.
2. Evaluer l'influence de ces propriétés sur la croissance des couches minces de CIGSe et les performances des cellules solaires associées.
3. Définir un molybdène standard pour la réalisation de cellules au laboratoire sur la base d'un rendement de 16 à 17 % (sans couche anti-reflet).

Dans un premier temps, un travail de fond a été mené sur l'influence des conditions de dépôt sur la microstructure des couches synthétisées. Ces couches sont constituées d'un ensemble de colonnes de molybdène séparées par une phase d'oxyde amorphe. Celle-ci est d'autant plus large que la pression de gaz dans la chambre du dépôt est importante, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité. Cet oxyde est également un canal de diffusion pour les composés sodés présents dans le substrat de verre. En fonction des paramètres de dépôt, il est donc possible de contrôler la perméabilité des couches au sodium.

Sur la base de ce travail préliminaire, nous nous sommes intéressés à la croissance de l'absorbeur de CIGSe sur ces différentes couches de molybdène. La taille des grains du CIGSe ainsi que le gradient indium/gallium présent en son sein sont influencés par la taille des espaces intercolonnaires présents dans la couche de molybdène. Au niveau des cellules, on a observé une perte de V_{oc} pour les cellules réalisées sur le molybdène comportant de larges espaces intercolonnaires liée à la présence d'une barrière énergétique visible à basse température. Cette

dernière est cependant fortement corrélée au procédé de croissance de l'absorbeur. L'interprétation proposée concerne l'évolution d'une interface formée au sein de l'absorbeur entre la fin de la deuxième étape et la troisième étape (interface CIGSe(recristallisé)/CIGSe(3^{ème} étape)). Cette observation est aujourd'hui à l'origine de deux nouvelles thèses visant à étudier plus en détails ce phénomène.

À travers l'ensemble de ces travaux, le troisième objectif a été atteint. Aujourd'hui, le procédé de croissance du molybdène standard est maîtrisé. Ce dernier permet à l'équipe de réaliser des cellules atteignant des rendements de conversion photovoltaïque de l'ordre de 18 %.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Ricaud, “Photopiles solaires : De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés”, Presses polytechniques et universitaire romandes, 1997.
- [2] M. A. Green, “SOLAR CELLS Operating Principles, Technology and System Applications”, The University of New South Wales, 1992.
- [3] E. Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produit sous l’influence des rayons solaire. Compte rendu des séances de l’académie des sciences vol 9,” 1839.
- [4] Green, M. A. (2012), Radiative efficiency of state-of-the-art photovoltaic cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20: 472–476. doi: 10.1002/pip.1147
- [5] Media Release – Duebendorf, St. Gall, Thun, 17 January 2013
EMPA – A new world record for solar cell efficiency
http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/131441
- [6] P. Jackson et al., “New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%,” *Prog. Photovoltaics*, 2011, pp. 894–897 doi:10.1002/pip
- [7] M. I. Alonso, M. Garroga, C. A. Durante Rincon, E. Hernandez, and M. Leon, “Opticals functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, p. 659, 2002.
- [8] A. Luque and S. Hegedus, “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering,” Wiley, 2003.
- [9] M. Bodegard, L. Stolt, and J. Hedstrom, “The Influence of Sodium on the Grain Structure of CuInSe₂ Films for Photovoltaic Applications,” *12th ECPSEC*, 1994, p. 1743.
- [10] A. Chirilă et al., “Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films,” *Nat Mater*, vol. 10, n°. 11, pp. 857–861, Nov. 2011.
- [11] T. Yagioka and T. Nakada, “Cd-Free Flexible Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells with ZnS(O,H) Buffer Layers on Ti Foils,” *Applied Physics Express*, vol. 2, p. 072201, Jun. 2009.
- [12] Fabrication du verre, composition et propriétés du verre, fours, coloration du verre.”
<http://www.infovitrail.com/verre/composition.php>

- [13] H. K. Jang et al., “Effects of chemical etching with hydrochloric acid on a glass surface,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, n° 5, p. 2563, 2000.
- [14] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, “Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 387–391, 2003.
- [15] J. Scofield, “Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 260, no. 1, pp. 26–31, May 1995.
- [16] E. Moons, T. Engelhard, and D. Cahen, “Ohmic contacts to p-CuInSe₂ crystals,” *Journal of electronic materials*, vol. 22, no. 3, 1993.
- [17] T. Nakada, “Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts,” *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 419–425, Jun. 2005.
- [18] <http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/molybdene.html>.
- [19] Molybdenum Chemistry & Uses.
http://www.imoa.info/moly_uses/moly_chemistry_uses/molybdenum_chemistry_uses.php.
- [20] D.E. Polyak, “Molybdenum.” U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2012.
- [21] BRGM Service des Ressources Minérales, mineralinfo.org, Sep-2011.
- [22] Climax Molybdenum company, “Engineering data Molybdenum Metal.” .
- [23] C. Guillén and J. Herrero, “Low-resistivity Mo thin films prepared by evaporation onto 30 cm x 30 cm glass substrates,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 143–144, pp. 144–147, Dec. 2003.
- [24] A. Billard and P. Frédéric, “Pulvérisation cathodique magnétron,” *Techniques de l'ingénieur*, M 1654.
- [25] “DirectVacuum.com - Providing quality and affordable tools to facilitate cutting edge nanotechnology.” : <http://www.directvacuum.com/sputter.asp>.
- [26] P. Bommersbach, L. Arzel, M. Tomassini, E. Gautron, C. Leyder, M. Urien, D. Dupuy and N. Barreau, “Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin film properties and related solar cell,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Oct. 2011. DOI: 10.1002/pip.1193

- [27] E. Gautron, M. Tomassini, L. Arzel, and N. Barreau, "Investigation of intergrain compounds in sputtered Mo films applied in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based solar cell," *Surface and Coatings Technology*, vol. 211, pp. 29–32, Oct. 2012.
- [28] G. Hanna, "Determination and Influence of Na Supply and Se Flux During Growth of Cu(In,Ga)Se_2 Thin Films," 2004.
- [29] G. Gordillo, M. Griza, and L. C. Hernandez, "Structural and electrical properties of DC sputtered molybdenum films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 51, pp. 327–337, 1998.
- [30] J. H. Scofield, "Sodium diffusion, Selenization, and microstructural affects associated with various molybdenum back contact layers for cis-based solar cells," *Renewable Energy*, pp. 164–167, 1994.
- [31] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada, "Electrical properties of the $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{MoSe}_2/\text{Mo}$ structure," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol 67, pp.209–215, 2001.
- [32] R. N. M. Gabor, John R. Tuttle, David S. Albin, Miguel A. Contreras, "Highefficiency $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells made from $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ *Appl. Phys. Lett*, vol. 65, pp. 198-200, 1994.
- [33] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, and T. Wada, "Preparation of Device-Quality Cu(In, Ga)Se_2 Thin Films Deposited by Coevaporation with Composition Monitor," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34 (2) n° 9A, pp. 1141–1144, 1995.
- [34] N. Barreau, J. Lähnemann, F. Couzinié-Devy, L. Assmann, P. Bertoncini, and J. Kessler, "Impact of Cu-rich growth on the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ surface morphology and related solar cells behaviour," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 11, pp. 2013–2019, Nov. 2009.
- [35] O. Lundberg, "Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se_2 thin film solar cells," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, no. 9–10, pp. 1499–1504, Sep. 2003.
- [36] Y. Kamikawa-Shimizu et al., "Effects of Mo back contact thickness on the properties of CIGS solar cells," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 206, no. 5, pp. 1063–1066, 2009.
- [37] J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Lu, J. Scholdstrom, and L. Stolt, " Cu(In,Ga)Se_2 thin films grown with a Cu-Poor/Rich/Poor sequence: Growth model and structural consideration," *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, vol. 11, p. 319, 2003.

- [38] J. Kessler, J. Schöldström, and L. Stolt, "Analysis of CIGS films and devices resulting from different Cu-rich to Cu-poor transitions," *17th EPVSEC 2*, p. 1019, 2001.
- [39] J. Kessler, J. Schöldström, and L. Stolt, "Rapid Cu(In,Ga)Se₂ growth using "End Point Detection," in *28th IEEE PVSC*, p. 509, 2000.
- [40] N. Barreau, T. Painchaud, F. Couzinié-Devy, L. Arzel, and J. Kessler, "Recrystallization of CIGSe layers grown by three-step processes: A model based on grain boundary migration," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 17, pp. 5572–5577, 2010.
- [41] A. O. Pudov, J. R. Sites, M. a. Contreras, T. Nakada, and H.-W. Schock, "CIGS J–V distortion in the absence of blue photons," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 273–278, Jun. 2005.
- [42] R. Caballero et al., "Influence of Na on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on polyimide substrates at low temperature: Impact on the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 9, 2010.
- [43] C. Lei, A. Rockett, I. M. Robertson, W. N. Shafarman, and M. Beck, "Void formation and surface energies in Cu(In,Ga)Se₂," *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [44] E. Cadel, N. Barreau, J. Kessler, and P. Pareige, "Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin film," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 7, pp. 2634–2637, Apr. 2010.
- [45] 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* vol. 19, pp. 527–536, 2011.
- [46] J. Schöldström, "Thermal Radiation from Co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ End point detection and process control," Thèse de doctorat, Uppsala, 2012.
- [47] F. Couzinié-Devy, E. Cadel, N. Barreau, L. Arzel and P. Pareige, "Atom probe study of Cu-poor to Cu-rich transition during Cu(In,Ga)Se₂ growth" *Appl. Phys. Lett.* Vol. 99, 2011
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3665948>
- [48] F. Couzinié-Devy, "Cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂: Adaptation des propriétés de l'absorbeur à la couche tampon d'(In,Al)₂S₃ co-évaporée," Thèse de doctorat, Nantes, 2009.
- [49] C. Persson and A. Zunger, "Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂: The Existence of a Hole Barrier," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 26, pp. 1–4, 2003.
- [50] "mineralinfo: Statistiques Molybdène - Production minière mondiale."
<http://www.mineralinfo.org/AS3M/Molybdene/ProdMonde.htm..>

- [51] Panorama 2010 du marché du molybdène Rapport final, BRGM/RP-60204-FR, Octobre 2011

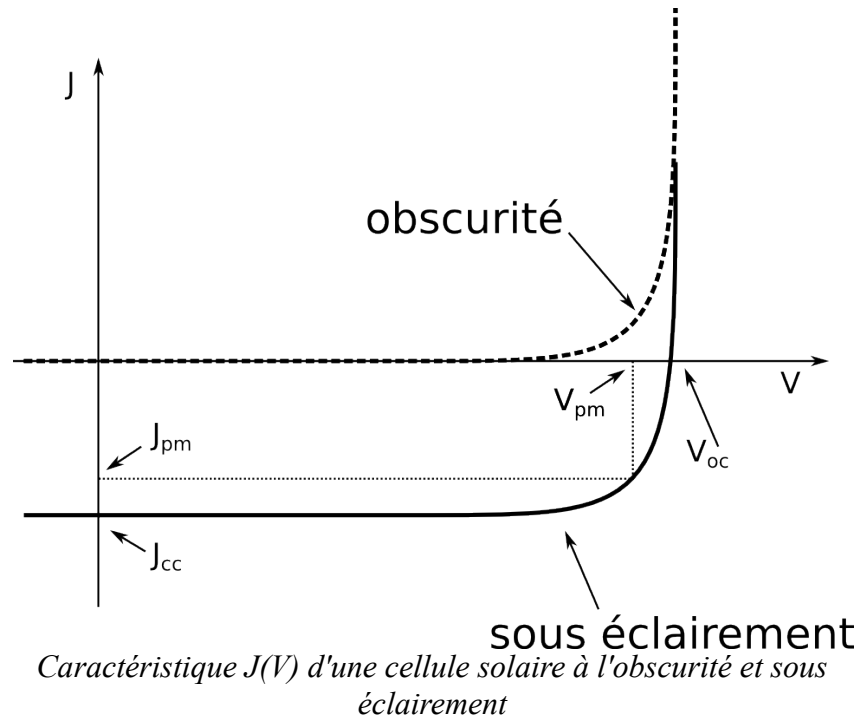
ANNEXES

Caractéristiques électriques d'une cellule solaire

Les paramètres permettant de caractériser la performance d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court circuit (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et le Facteur de forme (FF). La figure ci-dessous représente les courbes $J(V)$ d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous éclairement.

Le courant de court-circuit (J_{cc}) est mesuré à tension nulle ($V=0$) il correspond donc à l'intersection de la courbe J - V sous illumination avec l'axe y.

La tension de circuit ouvert correspond quant à elle à la tension aux bornes de la cellule lorsque le courant débité est nul ($J=0$) c'est l'intersection de la courbe J - V sous éclairement avec l'axe x.



Dépendance des valeurs en fonction des conditions de mesure

La V_{oc} s'exprime sous la forme de l'expression (2) et a donc une dépendance linéaire en température et une petite dépendance logarithmique en fonction du photo-courant (éclairage).

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_o} + 1\right) \quad (2)$$

Le courant J d'une cellule solaire sous illumination est une superposition du courant de diode et d'un photo-courant (J_L). Mais en tenant compte d'une cellule non idéale que l'on peut représenter par le schéma électrique équivalent ci dessous, leur expression est définie par la relation (3)

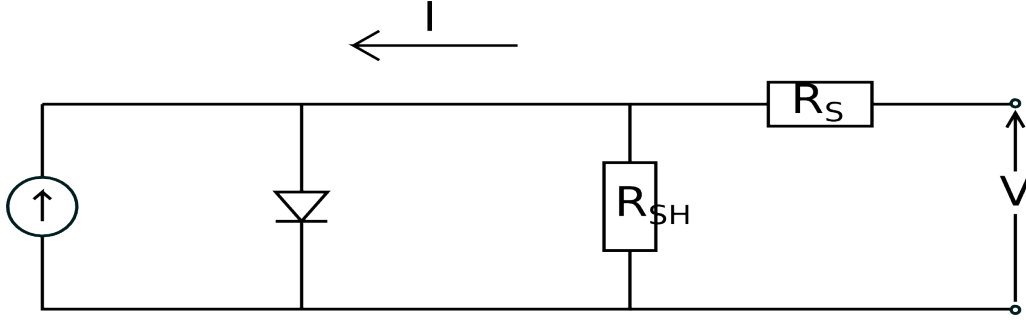


Schéma équivalent d'une cellule solaire

$$J = J_0 \left(e^{\frac{q(V - JR_s)}{AkT}} - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_{SH}} - J_L \quad (3)$$

avec A le facteur d'idéalité de la diode, J_0 le courant de saturation et J_L le photo-courant.

$$J_0 \text{ peut s'écrire sous la forme : } J_0 = J_{00} e^{\left(\frac{-E_g}{AkT} \right)} \text{ et } J_L = qG(L_e + W + L_n)$$

Le facteur de forme (FF) est un facteur géométrique qui détermine la forme du « coude » de la diode.

$$FF = \frac{V_{pm} J_{pm}}{V_{oc} J_{cc}} \quad (4)$$

Le paramètre le plus communément annoncé est le rendement de conversion η , défini par la relation (5), qui est un rapport entre la puissance fournie par la cellule et la puissance incidente excitant cette même cellule.

$$\eta = \frac{V_{pm} J_{cc}}{P_{inc}} = \frac{V_{pm} J_{cc} FF}{P_{inc}} \quad (5)$$

Nous venons de montrer que les caractéristiques d'une cellule dépendent de l'éclairement et de la température. C'est pourquoi des conditions standard arbitraires de mesure ont été établies (STC) afin d'avoir une référence commune. Elles correspondent au spectre solaire AM1.5, une intensité lumineuse de 1000 W.m^{-2} et à une température de cellule de 25°C .

Filière de production du molybdène

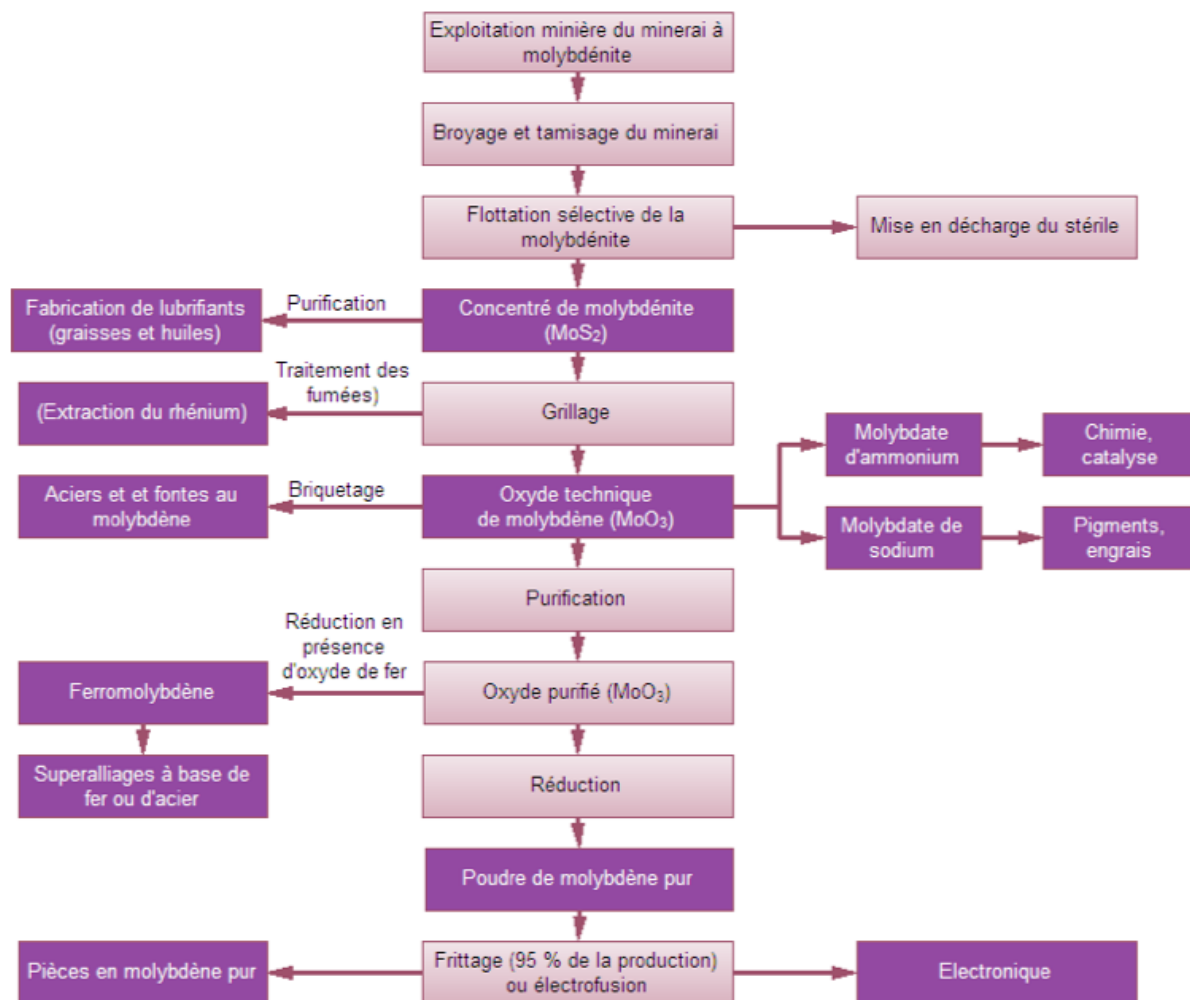


Schéma de la filière de la production du molybdène à partir de la molybdénite, représentant les étapes de la production (cases roses) et les principaux produits intermédiaires commercialisés (cases violettes).

Source : <http://www.mineralinfo.org/Substance/Molybdene/MODCE.pdf> [49]

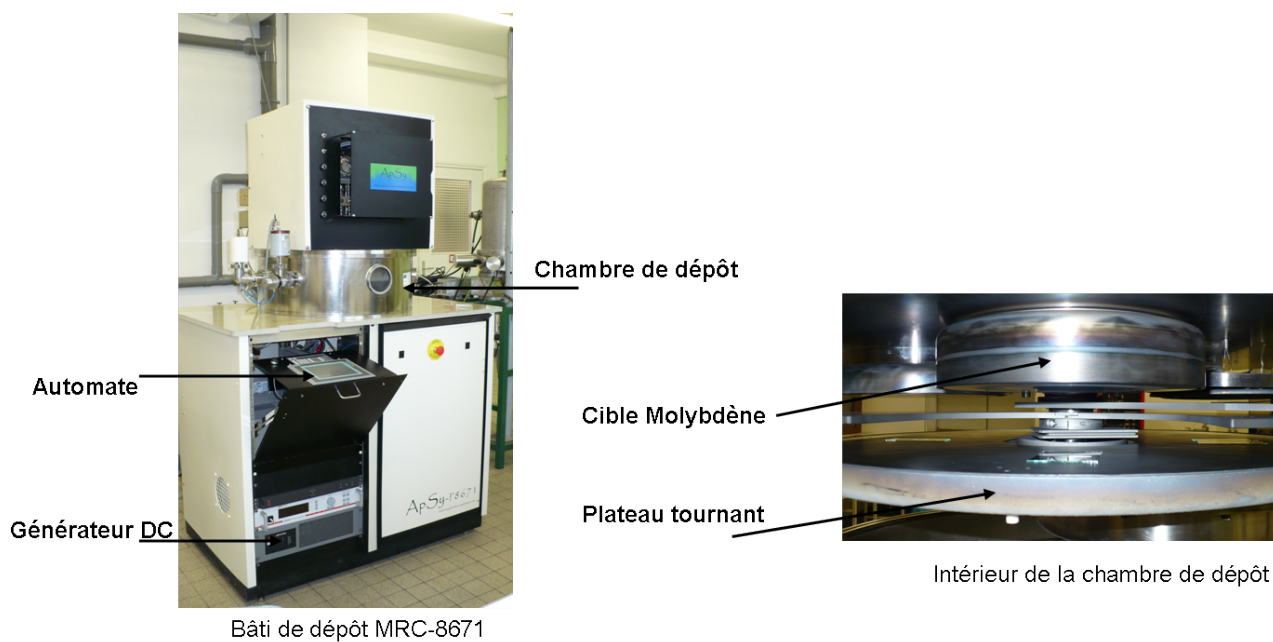
Utilisations de la poudre de molybdène et perspectives de marché

Applications	tonnage (t)	évolution du marché à moyen terme
revêtement d'écrans LCD et de panneaux photo-voltaïque	2000	croissance rapide
puces de radio-fréquence, transistors spécialisés (IGBT) dans les véhicules hybrides électriques	350	croissance rapide
éléments d'électrode pour la cathode froide des lampes fluorescentes	100	croissance rapide
anodes, roulements, rotors et éléments de cathode pour les tubes à rayons X	350	croissance lente
composants parties chaudes des fours	300	croissance lente
extrusion de métal, injection de plastiques, injection d'aluminium et de magnésium	20	croissance
forgeage et matrices de formation de tubes	100	stable
semi-conducteurs de forte puissance	400	stagnation
autres	3000	stagnation
lampes halogènes et à décharges	1300	déclin
mélangeurs, électrodes, éléments de réservoirs pour verre	400	déclin
éléments de tuyères	500	déclin rapide

*Tableau 1 - Utilisations de la poudre de molybdène et perspectives du marché.
source : société Plansee (2006).*

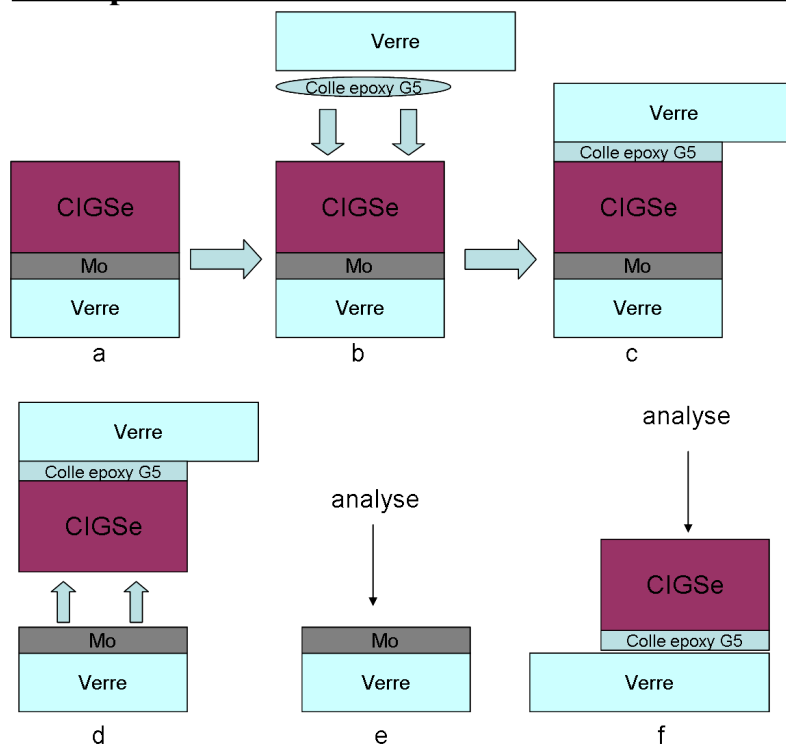
Source : Panorama 2010 du marché du molybdène Rapport final, BRGM/RP-60204-FR, Octobre 2011 [50]

Présentation du bâti de molybdène du laboratoire



Bâti de dépôt de molybdène du laboratoire

Principe de décollement de l'interface Mo/CIGSe



Principe de décollement de l'interface Mo/CIGSe

On sépare la couche au niveau de l'interface pour effectuer une analyse XPS sur chacun des cotés. La préparation de l'échantillon est présenté dans la figure ci-dessus. On colle une lame de verre sur la surface supérieur du CIGSe à l'aide d'une colle époxy qui va polymériser. Une action mécanique de levier sur les deux morceaux de verre permet de réaliser la séparation au niveau de l'interface Mo/CIGSe.

Etude de l'influence des paramètres de croissance du contact arrière de molybdène par pulvérisation cathodique sur les propriétés des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ co-évaporé.

Les cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) ont comme contact arrière une couche de molybdène (Mo) le plus souvent déposée sur un substrat de verre sodocalcique. Dans la présente étude, ces couches polycristallines de Mo ont été synthétisées par pulvérisation cathodique magnétron ; le paramètre de croissance principalement étudié ici est la pression partielle d'argon durant la croissance de la couche. Il est observé que l'augmentation du flux de gaz lors de la pulvérisation induit un accroissement de la largeur de l'oxyde inter-granulaire alors que les grains restent des cristaux de Mo ; cet élargissement a pour conséquence une diminution de la conductivité électrique latérale des couches. Au-delà de l'augmentation de la résistance carré pour une épaisseur donnée, cet élargissement induit une plus grande perméabilité des couches de Mo aux composés sodés diffusant du verre vers la couche de CIGSe co-évaporée, influençant à la fois les profils de composition en éléments du groupe III (In et Ga) mais induisant aussi des comportements optoélectroniques différents. La compréhension de ces phénomènes a permis de définir un protocole de croissance du Mo permettant d'atteindre des rendements de conversion photovoltaïques proches de 18 %.

Mots-clés : cellule solaire, couche mince, molybdène, Cu(In,Ga)Se₂, co-évaporation, haut rendement

Influence of the molybdenum back contact sputtering parameters on the properties of solar cells based on co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂.

The standard structure of thin-film solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) has polycrystalline molybdenum (Mo) layer grown on soda-lime glass as back contact. In the present study, the Mo films have been deposited by DC-magnetron sputtering; the growth parameter that has been investigated is the argon pressure during the Mo deposition. It is observed that the increase of the sputtering gas pressure yields wider inter-granular oxide, while the grains keep well crystallized Mo structure; such widening leads to hindered lateral electrical conductivity of the layers. Moreover, the inter-granular oxide area widening enhances the ability of the back contact to diffuse sodium-compounds from the glass substrate toward the co-evaporated CIGSe layer. As a consequence of this increased sodium diffusion, the distribution of group III elements (In and Ga) throughout the CIGSe layer changes from one Mo sputtering argon pressure to another; furthermore, these changes in the Mo characteristics impact the optoelectronic properties of the cells. Through the understanding of these phenomena, it is finally defined a Mo deposition process resulting in solar cells demonstrating efficiencies close to 18 %.

Keywords: solar cell, thin film, molybdenum, Cu(In,Ga)Se₂, coevaporation, high efficiency