

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Electronique

Option : Electronique

Par

M^{me} : TASSOULT Houda

THEME

Effet des défauts intrinsèques dans les absorbeurs CIGS sur les performances des cellules solaires en couches minces.

Soutenue le 20/12/2018 devant le Jury :

FERHAT HAMIDA Abdelhak	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Président
BOULOUDA Abdesselam	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Directeur de thèse
HASSAM Abdelouahab	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Examineur
MAHAMDI Ramdane	Professeur	Univ. Batna 2	Examineur
CHELOUCHE Azeddine	Professeur	Univ. A. Mira de Béjaïa	Examineur
BERRAH Smail	Professeur	Univ. A. Mira de Béjaïa	Examineur

Remerciements

Il est sans doute vrai qu'une thèse est une formation par la recherche et pour la recherche. On se lance dans des études très souvent poussé par notre ambition, par notre passion envers la recherche et nous tenons à être pionnier dans le domaine. A un certain point qui succède le point de démarrage de la thèse, on se rend compte rapidement, qu'avoir une bonne performance de chercheur scientifique n'est tout simplement pas suffisant. On s'aperçoit que très souvent, ce qui compte le plus, est le support moral qu'on a la chance de recevoir de la part de notre entourage. ***Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant de m'avoir donné l'énergie et la patience nécessaires à l'aboutissement de ce travail.*** Puis ceux qui nous suivent et encadrent de plus près sont dans un premier plan les personnes appartenant à notre cercle de vie privée mais incontestablement aussi, les personnes qui se sont engagées à être encadrantes de notre travail. Ces-dernières, ce sont les personnes qui choisissent de superviser nos travaux, les diriger, faire en sorte à ce qu'on avance sur chaque aspect à la fois personnel et scientifique.

Je tiens à remercier Professeur Bouloufa Abdesselam, de l'université de Sétif, d'avoir été mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il a mis en moi et qui sans lui ce travail n'aurait abouti et pour son suivi et ses conseils avisés. Un pilier indispensable pour mes travaux de thèse, fut mon directeur de thèse. Je le remercie surtout pour ses interventions, ses commentaires, ses conseils et ses avis toujours aussi pertinents. Je lui serai toujours reconnaissante. Je le remercie infiniment pour être toujours à l'écoute, toujours disponible. Son expérience riche dans le domaine professionnel a été aussi un premier atout pour solutionner la majorité de mes problèmes expérimentaux et techniques et fait de lui la personne vers laquelle je me dirige dans les situations les plus dures.

L'élaboration des couches minces présentées dans cette thèse ont été menés dans leur quasi-totalité au laboratoire Procédés Matériaux et Energies Solaires (PROMES/CNRS)- Université Via Domitia de Perpignan, France. Ces travaux ont été dirigés par le Professeur Abdesselam BOULOUBA et le Professeur Kamal DJESSAS. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré et les moyens qui ont été mis pour l'élaboration de ces couches.

Je tiens à remercier Professeur Mme Malgorzata Igalson, Chef de département de physique, faculté de technologie de l'université de Warsaw Pologne, pour l'honneur qu'il me fait, et qui m'a accueilli chaleureusement et m'a grandement facilité l'accès aux moyens techniques du labo. Une pensée particulière va à Dr Marek Pawlowski, responsable de laboratoire Photoluminescence pour son aide précieuse et ses conseils consécutifs. Je tiens à le remercier pour le temps passé sur les équipements parfois capricieux. Je tiens aussi à remercier toutes les personnes du laboratoire, votre accueil a toujours été chaleureux et amical. Un grand merci aussi à Dr Alexander Urbaniak pour son aide précieuse et ces conseils consécutifs, pour son soutien dans les moments les plus obscures pendant mon séjour.

J'exprime ma profonde gratitude à l'ensemble des membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mes travaux. Il s'agit de mon rapporteur Professeur Bouloufa Abdesselam, mes examinateurs: Hassam Abdelouahab Professeur à l'université de Sétif, le Professeur Mahamdi Ramdane de l'université de Batna 2, les deux professeurs Chelouche Azeddine et le professeur Berrah Smail de l'université de Bijaia; mais également le Professeur Ferhat Hamida Abdelhak, qui a présidé le jury. Merci à eux pour l'intérêt porté à mon travail, mais aussi pour leurs questions et commentaires pertinents pendant la soutenance.

J'aimerais ajouter une mention pour mes collègues de laboratoire et de l'unité de recherche. Je pense particulièrement à Mme OULMI Nora, merci d'avoir été présente dans les moments de travaux difficiles. Bon courage pour la fin de ta thèse! Mais je pense aussi à toi Mme GHRIBI Djamila. Tu m'as suivi pendant toute ma période de rédaction de thèse, comme collègue, mais tu es aussi devenu une très bonne amie dans les moments difficiles, une sœur comme tu dis, sur qui on peut toujours compter, tu as su me supporter et m'épauler quand j'en avais le plus besoin et ce, jusqu'au bout. Je te dois beaucoup, merci! Merci d'avoir relevé le défi de la rédaction de cette thèse et d'avoir perpétué cette bonne ambiance qui nous permettait de prendre avec humour les valeurs d'accueil, de convivialité et de partage malgré les soucis de la vie! Une pensée particulière va aussi à toi Amina Chalal pour ton aide précieuse.

Finalement, et pour bien conclure cette section, j'offre ces travaux de thèse à la mémoire de mon PAPA qui avait tant espéré voir ce jour et qui, grâce à lui, je suis à ce stade d'études et de réussite aujourd'hui. J'offre ces travaux de tout cœur à ma mère, mes frères et

sœurs, mon mari et beaucoup d'autres. Leur présence dans ma vie a été une source de réconfort et d'inspiration dans les moments les plus dures. Je vous dois beaucoup, merci!

Mes excuses à ceux que j'ai oubliés. Vous avez tous joué un rôle non négligeable dans mon cursus. Je vous remercie pour tout.

Houda



*Liste des figures
et des tableaux*

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Structures cristallines du ZnSe et du CIGS [4].....	8
Figure 1.2 : Diagramme de phase ternaire du système Cu-(In+Ga)-Se.....	9
Figure 1.3 : Diagramme de phase Pseudo-binaire du système Cu ₂ Se et In ₂ Se ₃	9
Figure 1.4 : Défauts ponctuels dans le réseau cristallin	16
Figure 1.5 : Diagramme d'énergie de transition de défaut de α -CuInSe ₂ [35].....	16
Figure 1.6 : Structure standard d'une cellule à base de CIGS.....	22
Figure 1.7 : Diagramme de bande dans les cellules solaires à base de CIGS.....	25
Figure 1.8 : Rendement de conversion des cellules solaires à base de Si et CIGS par An.....	28
Figure 1.9 : Rendement de conversion rapportés pour les cellules solaires à base de CIGS, basée sur le tableau d'efficacité de NREL[63].....	28
Figure 2.1 : Classification des méthodes générales de dépôt des couches minces.....	40
Figure 2.2 : Schéma du système du dépôt des couches minces par évaporation thermique...	42
Figure 2.3 : Schéma du système du dépôt des couches minces par évaporation physique multi sources.....	43
Figure 2.4 : Schéma du système du dépôt des couches minces par évaporation sous vide (Alliance Concept EVA450) utilisée pour le dépôt du CIGS [10].....	44
Figure 2.5 : Profil de température de substrat utilisé dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation [5].....	46
Figure 2.6 : Schéma de principe de la technique de dépôt des couches minces par évaporation Flash.....	47
Figure 2.7 : Schéma de principe de la technique de dépôt des couches minces par pulvérisation cathodique.....	48
Figure 2.8 : Schéma de principe de la technique de dépôt des couches minces par pulvérisation par spray.....	49
Figure 2.9 : Schéma de principe de la technique du dépôt des couches minces par ablation laser.....	50
Figure 2.10 : Schéma de principe de la technique d'épitaxie par jet moléculaire.....	51
Figure 2.11 : Schéma de principe de la technique de dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD).....	54
Figure 2.12 : Schéma de principe de la technique électrodéposition.....	56

Figure 2.13 : Etapes de la technique de dépôt des couches minces par sérigraphie d'après [30].....	57-58
Figure 2.14 : Techniques de caractérisation des couches minces.....	59
Figure 2.15 : Schéma de principe de l'appareillage utilisé.....	61
Figure 2.16 : Géométrie pour la diffraction des rayons X.....	62
Figure 2.17 : Principe de la spectroscopie Raman.....	64
Figure 2.18 : Diagramme des processus de diffusion Rayleigh et Raman. L'état vibratoire d'énergie le plus bas m est indiqué au pied avec des états d'énergie croissante au-dessus. L'énergie basse (flèches vers le haut) et l'énergie dispersée (flèches vers le bas) ont des énergies beaucoup plus grandes que l'énergie d'une vibration.....	64
Figure 2.19 : Schéma synoptique du PL.....	66
Figure 2.20 : Principe de recombinaison.....	67
Figure 3.1: Schéma du premier dispositif expérimental de dépôt de couches minces par la CSVT.....	76
Figure 3.2 : Schéma de principe du réacteur vertical de la CSVT [3].....	76
Figure 3.3 : Schéma de principe du réacteur CSVT horizontal.....	77
Figure 3.4 : Schéma de principe du réacteur CSVT vertical [4].....	80
Figure 3.5 : Four tubulaire utilisé pour la fabrication du matériau massif	82
Figure 3.6 : Pastille de CIGS obtenue et utilisée pour déposer des couches minces par CSVT.....	86
Figure 4.1 : Appareillage utilisé pour les mesures EDS.....	97
Figure 4.2: Morphologie en surface des couches minces de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ déposées à différentes températures de substrat.....	99
Figure 4.3 : Diffractomètre utilisé pour l'analyse structurale de nos échantillons.....	100
Figure 4.4 : Spectres DRX pour CIS, CIGS et CGS.....	100
Figure 4.5 : Spectromètre Raman utilisé pour l'analyse structurale de nos échantillons.....	102
Figure 4.6 : Spectres Raman d'échantillons CIGS sur substrat SnO_2 (avec $x = 0, 0,3, 1$).....	103
Figure 4.7 : Photo de la chambre PVE300 utilisé pour la caractérisation optique des échantillons.....	104
Figure 4.8 : Spectre de transmission optique de la couche mince de CIGS déposée à $T= 400^\circ\text{C}$	105
Figure 4.9 : Spectre de transmission optique de la couche mince de CIGS.....	106
Figure 4.10 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$ des différentes couches	107

Figure 4.11 : Dispositif expérimental de mesure des spectres PL.....	108
Figure 4.12 : Spectres PL de couches minces de CIGS à des températures comprises entre 20 K et 200 K. Les insertions sont le résultat approprié des bandes profondes du spectre PL à 20 K en utilisant la distribution Gaussienne.....	110-11
Figure 4.13 : Logarithme de la surface du pic en fonction de la température réciproque pour les échantillons CIGS à différentes compositions. Les ajustements linéaires à haute température sont représentés (lignes droites) avec les énergies d'activation correspondantes.....	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Energie de formation et nature des défauts intrinsèque	15
Tableau 1.2 Rendements des cellules à base de Si et de CIGS et mesurés sous le spectre global AM1.5G à 25 °C.....	27
Tableau 3.1 Données sur les constituants utilisés pour la synthèse du $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x=0.3$).....	83
Tableau 3.2 Effet du température et la pression de l'iode sur la formation des phases secondaires dans le composé CIGS d'après [22]	88
Tableau 4 .1 Analyse de la composition EDS des couches minces CIGS.....	98
Tableau 4.2 Taille des particules G et distances interréticulaire des couches minces	101
Tableau 4.3 Paramètres cristallins des échantillons étudiés.....	101

LISTE DES ABBREVIATIONS

CIGS : CuInGaSe₂

CIS : CuInSe₂

CGS : CuGaSe₂

CdS : Sulfure de cadmium

CTS : Cu₂SnS₃

Mo : Molybdène

ODC : Ordered Defect Compound

OVC : Ordered Vacancy Compound

E_g : Energie de gap

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valance

CSVT : Close Spaced Vapor Transport (CVD à courte distance)

DRX : Diffraction des Rayons X

MOCVD : Metal Organic Chemical Vapour Deposition

NREL : National Renewable Energy Laboratory

PV : Photovoltaïque

CVD : Chemical Vapor Deposition

SIMS : La spectroscopie de masse des ions secondaires

SEM : La microscopie électronique à balayage

LDA : L'approximation de la densité locale

NTR : La région neutre

SCR : La région de charge d'espace



*Table des
Matières*

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENT

Liste des figures	I
Liste des tableaux	IV
Liste des abréviations	V
Table des matières.....	VI
Introduction générale	1

Chapitre 1

Aspect bibliographique sur les composés $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ (CIGS)

1.1 Introduction.....	5
1.2 Propriétés du CIGS.....	7
1.2.1 Propriétés structurales.....	7
1.2.1.1 Structure cristalline.....	7
1.2.1.2 Diagramme de phases pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$	8
1.2.1.3 Orientation cristalline.....	10
1.2.2 Propriétés électroniques.....	10
1.2.2.1 Gap optique.....	10
1.2.2.2 Joints de grains.....	12
1.2.3 Propriétés optiques.....	12
1.3 Les défauts dans le CIGS.....	13
1.3.1 Les défauts ponctuels.....	14
1.3.1.1 Les défauts intrinsèques.....	14
1.3.1.2 Les défauts extrinsèques.....	15
1.3.2 Les défauts complexes.....	17
1.4 Intérêt des chalcopyrites CIGS.....	19
1.5 Les cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$	20
1.5.1 Structure principale d'une cellule CIGS.....	21
1.5.2 Diagramme de bande dans les cellules photovoltaïques à base de CIGS.....	25
1.6 Conclusion.....	29
1.7 Bibliographie.....	30

Chapitre 2

Les méthodes de synthèse des couches minces et les techniques de caractérisation

2.1 Introduction.....	37
2.2 Procédés d'élaboration des couches minces.....	39
2.2.1 Dépôts physiques.....	41
2.2.1.1 Evaporation.....	41
2.2.1.2 Pulvérisation.....	47

2.2.1.3	<i>Ablation laser</i>	50
2.2.1.4	<i>Épitaxie par jets moléculaires</i>	51
2.2.2	<i>Dépôts chimiques</i>	51
2.2.2.1	<i>Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i>	52
2.2.2.2	<i>MOCVD</i>	53
2.2.2.3	<i>Transport chimique en phase vapeur à court distance (CSVV)</i>	54
2.2.2.4	<i>Electrodéposition</i>	55
2.2.2.5	<i>Sérigraphie</i>	57
2.2.2.6	<i>Sol gel</i>	58
2.3	<i>Techniques de caractérisation</i>	60
2.4	<i>Caractérisation des couches</i>	61
2.4.1	<i>Caractérisation par EDS</i>	61
2.4.2	<i>Caractérisation structurale des couches</i>	61
2.4.2.1	<i>Caractérisation par diffraction de rayons X</i>	61
2.4.2.2	<i>Caractérisation par spectroscopie Raman</i>	64
2.4.3	<i>Caractérisation optique des couches</i>	66
2.4.3.1	<i>Mesure de transmission et de réflexion</i>	66
2.4.3.2	<i>Mesure par photoluminescence (PL)</i>	67
2.5	<i>Conclusion</i>	68
2.6	<i>Bibliographie</i>	68

Chapitre 3

Élaboration des couches minces

CuGa_xIn_{1-x}Se₂

3.1	<i>Introduction</i>	72
3.2	<i>Critères de choix d'une technique de dépôts en couches minces</i>	73
3.1.1	<i>Choix de la technique de dépôts CSVV</i>	74
3.1.2	<i>Principe et mode opératoire de la CSVV</i>	75
3.1.3	<i>Protocole expérimental de la CSVV en réacteur horizontal</i>	77
3.1.4	<i>Protocole expérimental de la CSVV à réacteur vertical</i>	79
3.3	<i>Protocole de dépôt des couches minces CIGS</i>	80
3.3.1	<i>Les conditions de préparation des couches minces</i>	80
3.3.2	<i>Synthèse du composé CuGa_xIn_{1-x}Se₂</i>	81
3.3.2.1	<i>Préparation du matériau massif</i>	82
3.3.2.2	<i>Broyage</i>	84
3.3.2.3	<i>Contrôle de la pression d'iode</i>	85
3.3.2.4	<i>Préparation des substrats</i>	85
3.3.2.5	<i>Préparation de la pastille (la source à évaporer)</i>	86
3.3.3	<i>Dépôts de la couche CIGS</i>	86
3.3.3.1	<i>Conditions thermodynamiques prévisionnelles</i>	86
3.3.3.2	<i>Elaboration des couches minces de CIGS</i>	89
3.4	<i>Conclusion</i>	90
3.5	<i>Bibliographie</i>	91

Chapitre 4

Caractérisations et interprétations

des résultats

4.1	<i>Introduction</i>	94
4.2	<i>Résultats expérimentaux et discussions</i>	97

4.2.1	<i>Caractérisation des échantillons obtenus</i>	97
4.2.1.1	<i>Caractérisation compositionnelle par EDS</i>	97
4.2.1.2	<i>Caractérisations structurales</i>	99
A	<i>Caractérisation structurale par DRX</i>	99
B	<i>Caractérisation structurale par spectroscopie Raman</i>	102
4.2.1.3	<i>Caractérisation optiques</i>	104
A	<i>Mesure de transmission</i>	104
B	<i>Coefficient d'absorption</i>	105
C	<i>Détermination du gap optique</i>	106
D	<i>La photoluminescence</i>	108
4.3	<i>Conclusion</i>	113
4.4	<i>Bibliographie</i>	114
	<i>Conclusion générale</i>	119
	<i>PRODUCTION SCIENTIFIQUE</i>	



*Introduction
générale*

Introduction générale

Depuis les années 1950, les dispositifs à base de silicium dominent le marché mondial des composants électroniques [1]. Cependant les besoins actuels de certains secteurs de l'électronique nécessitent l'introduction d'autres semiconducteurs afin de pallier les déficiences du silicium. Les récents développements de la recherche dans le domaine des énergies renouvelables (solaire photovoltaïque) ont permis l'émergence de nouveaux matériaux : les composés à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). Les principaux avantages de ces matériaux consistent en une très bonne stabilité et des caractéristiques optoélectroniques performantes, notamment un fort coefficient d'absorption optique. Quelques micromètres d'épaisseur suffisent à absorber la partie utile du spectre solaire. Ce qui se répercute de manière significative sur le coût de fabrication.

Contrairement aux autres semiconducteurs classiques tels que le silicium, les matériaux CIGS présentent des propriétés électriques importantes, ce qui explique en partie sa forte potentialité pour la réalisation de cellules solaires à bas prix. Par ailleurs, l'écart à la stœchiométrie permet un grand nombre de possibilités de défauts qui peuvent se former et leur présence modifie les propriétés électriques. C'est l'une des particularités les plus intéressantes de ce matériau. Les propriétés électrique et optique de CIGS font de lui un matériau absorbeur potentiel et approprié à une application PV. En outre, Il s'est avéré dans cette étude que la présence de phases secondaires dans le CIGS affecte significativement ses propriétés optiques et électriques, d'où la nécessité de contrôler rigoureusement la stœchiométrie lors de la synthèse.

D'après les études effectuées dans la littérature sur ce composé [2-4], il s'est avéré qu'il s'agit d'une voie intéressante à investir dans l'avenir pour optimiser leur efficacité de conversion.

Les couches minces de CIGS peuvent être élaborées par diverses procédés de déposition tels que : la PVD (dépôt physique en phase vapeur) et la CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quel que soit la technique adoptée, les couches obtenues sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique CSVT : le transport chimique en phase vapeur à courte distance dans un espace clos (Close Spaced Vapor Deposition) qui est une technique simple, non encombrante et surtout peut

coûteuse [2-6]. Cette méthode présente l'avantage de produire des matériaux CIGS avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dépôt et ne nécessite pas un équipement lourd comparé aux méthodes de dépôt sous vide [3-5]. Tout cela a permis à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité. C'est dans ce contexte que se situe notre principal objectif dans ce travail de recherche qui consiste à exploiter cette technique pour élaborer des couches minces CIGS destinées à des applications PV.

Notre étude s'inscrit essentiellement dans l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CIGS réalisées à partir d'un protocole expérimental CSVT en respectant l'aspect énergivore par rapport aux autres procédés. L'élaboration expérimentale de nos couches est bien évidemment précédée d'une étude bibliographique sur les différents aspects scientifiques relatifs à la compréhension du sujet notamment sur les propriétés électriques et optiques du composé CIGS et le choix de la technique adéquate sous réserve d'un aspect économique et technique.

Le but de ce travail est d'explorer cet axe de recherche. Dans un premier temps, nous cherchons de mieux familiariser avec ce matériau. Dans un deuxième temps, nous procéderons à l'élaboration de l'absorbeur en couches minces, avec différents teneurs en gallium, à l'aide de la CSVT sans vide secondaire. Des caractérisations structurales, électriques et optiques seront réalisées, tout en détaillant la procédure utilisée pour la détermination des défauts dus aux transitions non radiatives dans ce type de matériau.

À partir des travaux rapportés sur la CSVT [2-9], nous avons constaté que le matériau source, utilisé pour le dépôt, est synthétisé en lingot dans la majorité des cas par la méthode du refroidissement lent programmé du bain fondu. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des lingots de très bonne qualité cristalline et très proche de la stœchiométrie souhaitée.

Ce travail comporte ainsi quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons l'état de l'art du matériau CIGS et de ces propriétés pour des applications sous forme de couches minces. D'ailleurs, les avantages que confèrent ces matériaux s'avèrent particulièrement intéressants. Par la suite, dans le deuxième

chapitre, nous nous focalisons sur la description des quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces de bonne qualité, ainsi que les méthodes de caractérisation structurales, optiques et électriques utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation de la technique de dépôt CSVT et la mise au point du banc expérimental de dépôt. Nous nous intéressons, par la suite, à l'étude de l'effet des paramètres de dépôt tels que: la température de substrat, le temps de dépôt et la pression d'iode sur les propriétés physico-chimiques et optoélectroniques des couches élaborés pour mieux comprendre et comparer ces résultats, surtout avec les propriétés de couches déposées par cette technique. Nous décrivons, par la suite, en détail l'influence des conditions de dépôt, notamment et de la teneur en gallium sur les propriétés des couches minces élaborées.

Dans le quatrième chapitre, nous décrivons la démarche suivie pour l'élaboration de couches minces CIGS sur des substrats de $\text{SnO}_2\text{:F}$ et les résultats expérimentaux obtenus par des analyses structurales (MEB, EDS, DRX, Spectroscopie Raman) et optiques par des mesures de transmission et de photoluminescence (PL).

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui met l'accent sur les principaux résultats obtenus et leur impact sur la qualité des couches minces CIGS.

De nouvelles perspectives sont proposées pour la substitution de ce matériau absorbeur par de nouvelles architectures de cellules et de nouveaux matériaux absorbeurs, tels que le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ et le $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ dans le but de réduire d'avantage de le coût de fabrication de la cellule PV.

- [1] S. W. Glunz, R. Preu, and D. Biro, "Crystalline Silicon Solar Cells – State-of-the-Art and Future Developments," in *Comprehensive Renewable Energy*, vol. 1, pp.1–62, 2012.
- [2] G. Masse and K. Djessas, "Close-spaced vapour transport of CuInSe₂, CuGaSe₂, and Cu(Ga, In)Se₂," *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 2, pp. 254–258, 1993.
- [3] G. Massé, K. Djessas, C. Monty, and F. Sibieude, "Morphology of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes," *Thin Solid Films*, vol. 414, pp. 192–198, 2002.
- [4] A. Bouloufa, "Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ par Spectroscopie Photoacoustique," Thèse de doctorat d'Etat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2007.
- [5] G. Mass, K. Djessas, K. Guenoun, and A. Smith, "Growth of CuInSe₂, Cu(In ,Ga)Se₂ , and CuIn(Se,S)₂ film on SnO₂ thin substrates films," *Thin Solid Films*, vol. 278, pp. 82–86, 1996.
- [6] A. Sagna, "Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d'absorbteurs Cu₂ZnSnS₄ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût," Thèse de doctorat, Université Perpignan via domitia & universite cheikh anta diop de dakar, 2017.
- [7] O. Abounachit, H. Chehouani, and K. Djessas, "Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of CuGa_{0,3}In_{0,7}Se₂ thin films using close spaced vapor transport technique," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4841–4847, 2012.
- [8] O. Abounachit, H. Chehouani, and K. Djessas, "Effects of temperature, pressure and pure copper added to source material on the CuGaTe₂ deposition using close spaced vapor transport technique," *Thin Solid Films*, vol. 540, pp. 58–64, 2013.
- [9] A. Ben Marai, J. Ben Belgacem, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, and S. Alaya, "Structural and optical properties of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ nanoparticles synthesized by solvothermal route," *J. Alloys Compd.*, vol. 658, pp. 961–966, 2016.

1

*Aspect bibliographique
sur les composés
 $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ (CIGS)*

Aspect bibliographique sur les composés $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ (CIGS)

Sommaire

1.1	<i>Introduction</i>	5
1.2	<i>Propriétés du CIGS</i>	7
	1.2.1. Propriétés structurales	7
	1.2.1.1 Structure cristalline	7
	1.2.1.2 Diagramme de phases pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$	8
	1.2.1.3 Orientation cristalline	10
	1.2.2. Propriétés électroniques	10
	1.2.2.1 Gap optique	10
	1.2.2.2 Joints de grains	12
	1.2.3. Propriétés optiques	12
1.3	<i>Les défauts dans le CIGS</i>	13
	1.3.1 Les défauts ponctuels	14
	1.3.1.1 Les défauts intrinsèques	14
	1.3.1.2 Les défauts extrinsèques	15
	1.3.2 Les défauts complexes	17
1.4	<i>Intérêt des chalcopyrites CIGS</i>	19
1.5	<i>Les cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$</i>	20
	1.5.1 Structure principale d'une cellule CIGS	21
	1.5.2 Diagramme de bande dans les cellules photovoltaïques à base de CIGS	25
1.6	<i>Conclusion</i>	29
1.7	<i>Bibliographie</i>	30

1.1 Introduction

Les cellules solaires de la première génération sont basées sur une seule jonction PN et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau absorbeur. Ce matériau a pour avantage d'être très abondant dans la croûte terrestre. De plus, c'est un matériau dont la physique et la technologie sont extrêmement bien développés grâce à son utilisation en microélectronique. Actuellement, le marché mondial du photovoltaïque est dominé par les cellules de ce type [1]. L'inconvénient de cette technologie est qu'elle nécessite l'utilisation du Si très pur et d'épaisseur d'environ 200 μm , ce qui entraîne des coûts

de matière première élevés. Afin de réduire ces coûts et de pallier les déficiences du silicium, une seconde génération de cellules, basée sur des matériaux en couches minces, a vu le jour. Les cellules en couches minces sont basées sur l'utilisation d'un matériau absorbeur plus fin, nécessite relativement peu de matière de l'ordre de 3 μm d'épaisseur, et ayant un coefficient d'absorption optique élevé (10^5 cm^{-1}) par rapport au Si cristallin. Dans ce but, des matériaux à gap direct sont généralement utilisés. En particulier, on citera le CIGS.

Le CIGS est parmi les principaux matériaux utilisés comme absorbeur pour les cellules solaires en couches minces à faible coût et à haut rendement. Comparé aux autres technologies, le CIGS présente l'avantage de ne contenir aucun élément chimique rare. Cet aspect clé lié à ses propriétés optiques permet de prévoir une technologie photovoltaïque en couches minces évolutive à plusieurs GW/an [2]. Cependant les technologies des couches minces prennent une part croissante du marché du photovoltaïque (14% du marché mondial en 2010, soit 2,8 GW) [3]. D'excellentes performances des cellules solaires ont été démontrées avec des couches minces à base de CIGS.

Dès ses débuts, le CIGS a été considéré comme prometteur pour les cellules solaires en raison de ses propriétés électroniques et optiques favorables, y compris sa bande interdite directe avec un coefficient d'absorption élevé et une conductivité de type p. Au fur et à mesure que la science et la technologie se développe, il est devenu évident que c'était un matériau très prometteur puisque [4]:

- ✓ Les dispositifs à haute efficacité peuvent être fabriqués avec une tolérance aux variations de la composition du CIGS,
- ✓ Les joints de grains sont intrinsèquement passifs, donc même les couches dont la taille des grains est inférieure à 1 μm peuvent être utilisées,
- ✓ Le comportement du dispositif est insensible aux défauts à la jonction causés par un désaccord de réseau ou des impuretés entre le CIGS et le CdS. Ce dernier permet de traiter des dispositifs à haute efficacité malgré l'exposition du CIGS à l'air avant la formation de la jonction.

La forte potentialité d'utiliser le CIGS comme une couche absorbante dans les dispositifs photovoltaïques réside dans ces propriétés cristallographiques. L'écart à la stœchiométrie des matériaux CIGS permet un grand nombre de possibilités de défauts qui peuvent se former et leur présence ne modifie pas les propriétés électriques. C'est l'une des

particularités les plus intéressantes de ce matériau. Généralement, ils sont rapidement comblés par la présence du cuivre. Vu sa grande mobilité (son coefficient de diffusion à la température ambiante est de 10^{-13} à 10^{-10} cm²/s [5-6]), l'atome de cuivre assure la passivation des divers centres de recombinaison à travers la couche CIGS. L'atome de cuivre est considéré comme élément clé dans ces matériaux.

Le présent chapitre s'articule autour de ce matériau afin d'avoir une vision plus générale sur ce dernier. Il est divisé en deux parties, la première partie dédiée à l'état de l'art relatif au CIGS, où on montre les atouts de ce matériau basant tout d'abord sur ses propriétés fondamentales. Les propriétés de CIGS seront plus amplement détaillées dans ce chapitre. La seconde partie est consacrée aux cellules solaires à base de ce matériau ainsi que les rendements record atteints qui seront présentés. Le rendement d'une cellule solaire à base de CIGS est fortement dépendant des propriétés du matériau absorbeur.

1.2 Propriétés du CIGS

Le CIGS est le matériau clé dans les cellules en couches minces dont il convient d'étudier les propriétés structurales et optoélectroniques. La structure cristalline du CIGS ainsi que sa composition peuvent fortement influencer sur ses propriétés optiques et électroniques. La bonne compréhension de la structure de ce matériau est donc nécessaire dans le but d'optimiser un dispositif à base de CIGS.

1.2.1 Propriétés structurales

1.2.1.1 Structure cristalline

Le matériau CuInSe₂ (CIS) est connu comme étant le matériau de base du CIGS. C'est un semiconducteur I-III-VI₂ qui possède une structure cristalline "chalcopyrite". Cette structure tétragonale peut être assimilée à une structure de type "sphalérite". Elle est dérivée de celle de structure zinc-blende (ZnSe) de type diamant dont les éléments du groupe I (Cu) et du groupe III (In ou Ga) se substituent de façon ordonnée aux éléments du groupe II (Zn) de la structure sphalérite. Elle peut être décrite comme un empilement de deux structures zinc-blende dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe VI (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et III (In) (cations). Le rapport des paramètres de maille c/a est proche de 2, ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se [4,7].

La Figure 1.1 présente la maille élémentaire du CIGS. Suivant le taux de gallium, le réseau cristallin du matériau subit des modifications. En effet, l'incorporation de gallium dans le CIGS se fait par substitution des atomes d'indium.

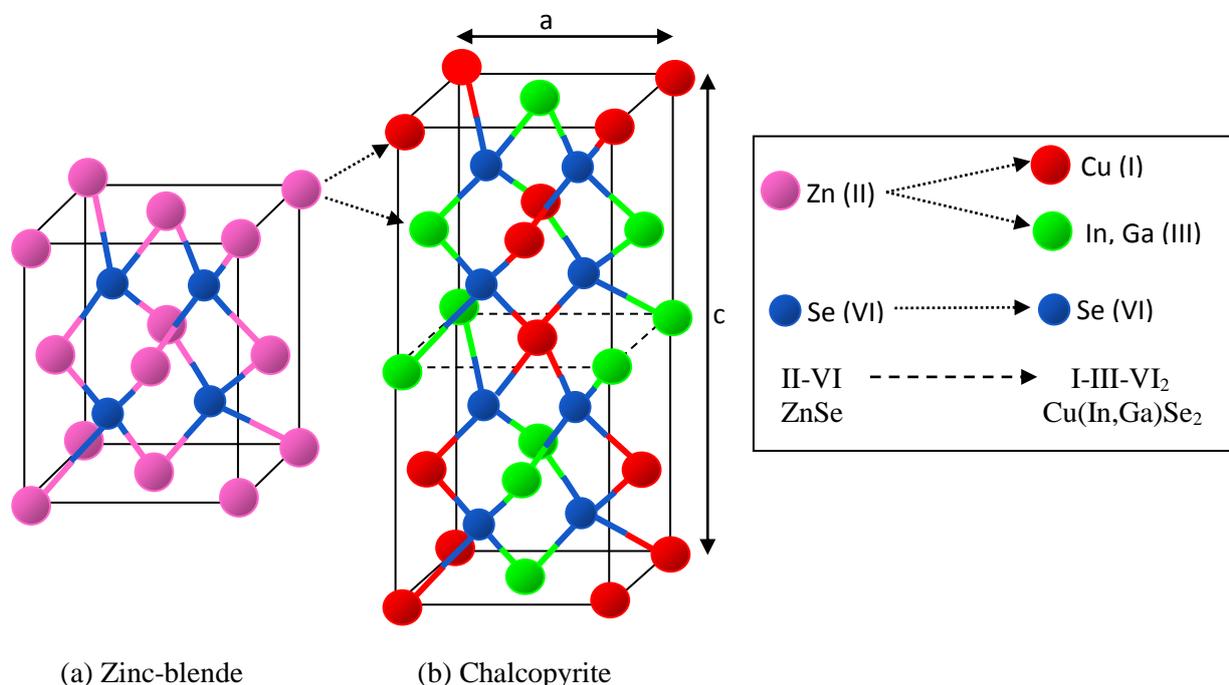


Figure 1.1 : Structures cristallines du ZnSe et du CIGS [4]

1.2.1.2 Diagramme de phases pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$

La figure 1.2 montre le diagramme de phases ternaire [4] de ce système à température ambiante et la figure 1.3 le diagramme pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ [8-9]. La majorité des phases obtenues incluant la structure chalcopyrite α -CIS sont situées autour de la ligne de jonction entre ces deux derniers composés [10]. D'après Stanbery [11] différentes phases ont existé, à savoir : β -CIS ($CuIn_2Se_{3.5}$, $CuIn_3Se_5$), γ -CIS ($CuIn_5Se_8$) et (In_2Se_3). A température ambiante, la phase α -CIS ($CuInSe_2$) correspond à une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques [12]. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600 °C. Au-delà de 700 °C, une phase désordonnée de type sphalérite (δ -CIS) apparaît.

La phase β est due à la présence de défauts ordonnés dans la structure chalcopyrite α -CIS. C'est pourquoi cette phase est communément appelée « phases ODC » (*Ordered Defect Compound*) ou bien « phases OVC » (*Ordered Vacancy Compound*). Stanbery a récemment

examiné si les phases non stœchiométriques sont des phases simples avec de larges gammes de stabilité de la composition ou une série de phases étroitement espacées avec des plages de stabilité relativement étroites [10]. Il a été démontré théoriquement que ces défauts ordonnés sont majoritairement des ensembles neutres du type $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})$, car leur formation est énergétiquement favorable. La plupart des phases ODC possèdent une structure cristalline chalcopyrite similaire au CIS et peuvent être considérées comme des répétitions périodiques d'un défaut $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})$ toutes les n mailles élémentaires de α -CIS.

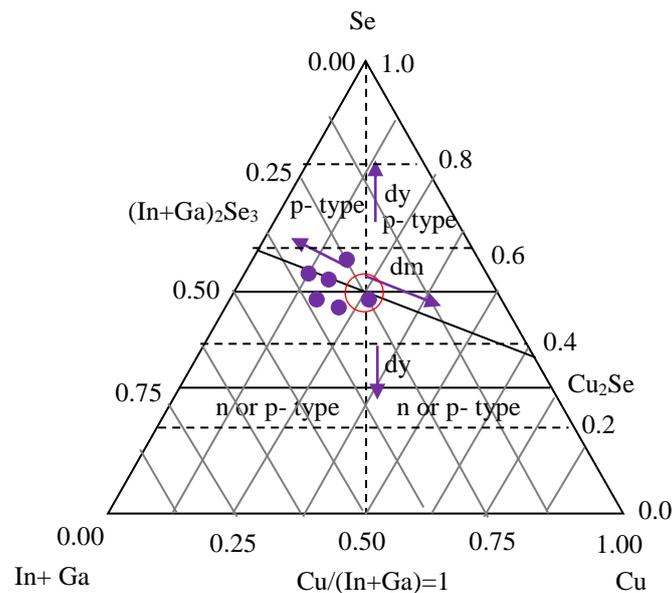


Figure 1.2 : Diagramme de phase ternaire du système Cu-(In+Ga)-Se.

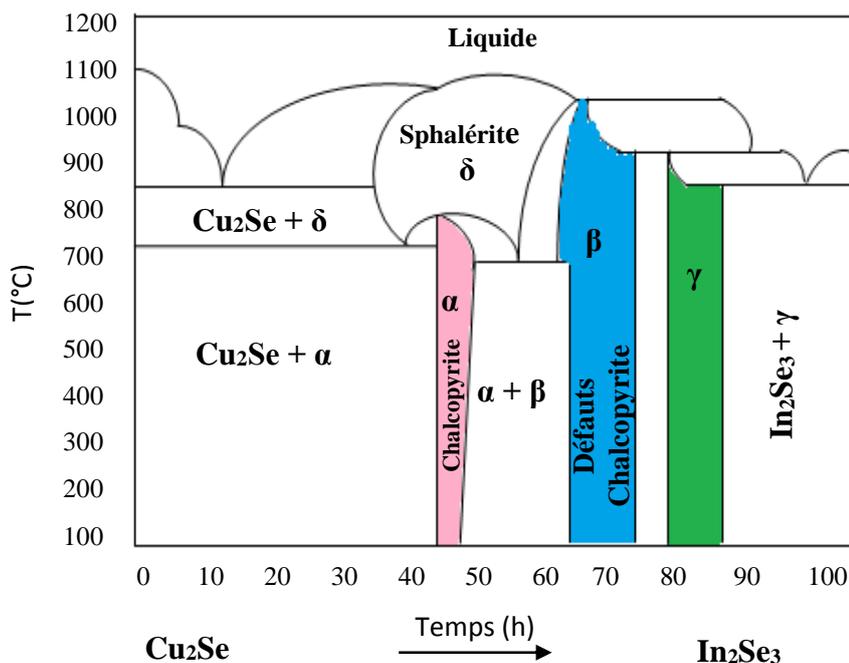


Figure 1.3 : Diagramme de phase pseudo-binaire du système Cu_2Se et In_2Se_3 .

1.2.1.3 Orientation cristalline

Le CIGS utilisé dans les dispositifs photovoltaïques est une couche mince polycristalline. Dans la plupart des cas, les plans cristallins dominants dans le CIGS et qui sont parallèles à la surface sont des plans (112) et (220/204). La variation de composition du CIGS ($x=([Ga]/([In]+[Ga]))$) entraîne une variation des distances interplanaires.

L'orientation cristalline du CIGS dépend principalement des conditions dans lesquelles il est élaboré [13] et des propriétés du substrat [14]. La plupart des études montrent que l'orientation (220/204) permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques. Il a été montré qu'une orientation préférentielle en (220/204) permet aux Cd de mieux diffuser dans le CIGS lors du dépôt de la couche de CdS [14]. D'autres études avancent plus généralement que l'orientation (220/204) permet de former une interface CdS/CIGS avec moins de défauts [15,16].

Suivant Jaffe *et al.* [17], les raies de diffraction peuvent être classifiées en trois groupes:

1. les raies sont caractérisées par les indices de Miller ($h, k, l/2$) tous pairs ou tous impairs. Cet ensemble de raies est observable pour la chalcopyrite et la sphalérite.
2. les indices de Miller correspondants à ce groupe sont de la forme (h, k) pairs et ($l/2$) impair ou l'inverse.
3. les indices de Miller de la forme h pair et (k, l) impairs ou k pair et (h, l) impairs. Ce groupe est spécifique de la structure chalcopyrite et d'intensité faible. De ce fait, il faut que la quantité de matière étudiée soit assez importante.

1.2.2 Propriétés électroniques

1.2.2.1 Gap optique

Le CuInSe₂ et le CuGaSe₂ sont des semiconducteurs possédant respectivement des gaps directs de 1.035 eV et 1.68 eV. Plusieurs éléments peuvent être incorporés dans le système CuInSe₂ en tant qu'atomes substitutionnels. C'est l'une des issues pour modifier les propriétés électroniques et structurales du matériau. Un des éléments les plus prometteurs à incorporer avec succès au système ternaire CuInSe₂ est le Gallium.

Le rapport $x=[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de x entre les valeurs du CIS pur et du CGS pur, suivant la loi empirique suivante [18]:

$$E_g = 1.035 + 0.65x - 0.264x(1-x) \quad (1.1)$$

Les matériaux $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ présentent tous un gap énergétique direct, dont la valeur est modifiée par la proportion de gallium dans le composé. Le CIGS est donc un matériau dont E_g peut être ajusté entre 1.035 eV et 1.68 eV. L'ajout de gallium a permis de surmonter le handicap de la faible valeur de l'énergie de gap du CuInSe_2 qui limite son absorption optique. La valeur optimale de E_g dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue optique, il est préférable d'avoir une valeur de E_g réduite, permettant d'absorber la quasi-totalité du spectre. Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire (J_{sc}). Cependant, c'est la valeur de E_g qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension. La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2 eV. En outre, grâce aux efforts scientifiques, il s'est avéré que les dispositifs en couches minces à base de CIGS correspondent à un taux de Ga proche de 30 % sont les plus répandus sur le marché photovoltaïque et les plus utilisés actuellement en laboratoire, car ils permettent d'obtenir de meilleurs rendements [19-21]. Ils ont aussi observé une diminution de la densité de défauts pour une quantité optimale de Ga ($x= 0.3$) pour un composé $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ homogène en épaisseur [22]. D'autres études ont aussi montré qu'un grand apport de Ga influence négativement sur les rendements énergétique, puisque il peut agir comme barrière aux électrons et comme source de recombinaisons [23]. Donc l'optimisation du taux de Ga fait partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion pour les cellules à base de CIGS.

La composition du matériau joue également un rôle clé dans l'obtention de bonnes performances. À l'heure actuelle, les meilleurs rendements de cellules sont obtenus pour des rapports Gallium/(Gallium + Indium), $\text{GGI} = [0,3 - 0,4]$ et Cuivre/(Gallium + Indium), $\text{CGI} = [0,8 - 0,9]$ [24-26]. Sur le plan optoélectronique, ces rapports influencent plus ou moins directement un certain nombre des propriétés optique du CIGS, notamment le gap. Alonso *et*

al [27], ont donné un gap différent à celui de l'équation (1.1). Ils ont montré que le gap du matériau (homogène en composition) est lié empiriquement à son rapport GGI par la relation :

$$E_g = 1,010 + 0,626x - 0,167x(1-x) \quad (1.2)$$

Où x est le rapport GGI et 0,167 est un coefficient quadratique représentant le paramètre de courbure. Typiquement, le gap du CIGS varie entre 1,04 eV pour CuInSe₂ pur et 1,67eV pour CuGaSe₂ pur [28]. Cependant, le contrôle de la composition, notamment du gradient de gallium, représente également un enjeu important, puisque celle-ci permet d'un côté d'adapter la bande interdite de l'absorbeur et d'autre côté de réduire les phénomènes de recombinaison aux interfaces Mo/CIGS et CIGS/CdS [29-31].

1.2.2 Joints de grains

Divers défauts structuraux chargés positivement, notamment des lacunes de sélénium V_{Se} [32], apparaissent à l'interface du CIGS/CdS. Ces défauts chargés entraînent localement une courbure des bandes (zone de déplétion) et peuvent devenir une source de recombinaisons. L'un des intérêts du CIGS est que sa structure électronique aux joints de grains n'est pas néfaste pour les performances de la cellule. La première explication vient du fait que les défauts chargés sont passivés par l'apport d'oxygène (exposition à l'air) ou de sodium présent dans le substrat. Des études récentes [33] ont montré que les vacances de Cu aux joints de grain sont partiellement occupés par Na.

1.2.3 Propriétés optiques

Les semiconducteurs CuInSe₂, CuGaSe₂ et leurs alliages en couches minces sont des bons absorbeurs pour les cellules solaires, permettant d'obtenir des rendements importants avec une épaisseur de matière minime (1 à 2 μm) et avec un coefficient d'absorption optique α compris entre 10⁴ et 10⁵ cm⁻¹. Ce coefficient d'absorption est calculé à partir de l'équation suivante [34]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \left[\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.3)$$

Le rendement des cellules solaires dépend essentiellement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique, il est donc plus propice que cette couche doit avoir un gap optimal afin d'absorber la quasi-totalité du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. La raison justifiant l'utilisation du CIGS dans des dispositifs photovoltaïques en couches minces, est son coefficient d'absorption optique α élevé. De ce fait, quelques μm d'épaisseur sont suffisants comparés à un semiconducteur à gap indirect comme le silicium. Le coefficient d'absorption de ce matériau est lié à l'énergie de photon $h\nu$ par la relation suivante [4]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (1.4)$$

1.3 Les défauts dans le CIGS

Tout écart à la périodicité du réseau ou à la structure est un défaut. Comme tout matériau chalcopyrite, les propriétés électroniques du CIGS sont gouvernées par les défauts intrinsèques et extrinsèques. La présence de ces défauts influe énormément sur ces propriétés. Parmi les défauts les plus importants, on trouve essentiellement :

1. les défauts ponctuels usuels peu profonds de type accepteur causés par les lacunes de cuivre (V_{Cu}),
2. les défauts compensateurs de type donneurs (les sites vacants du réseau) causés par des lacunes de sélénium (V_{Se}) ou par la substitution d'atomes de cuivre par des atomes d'indium dans la structure cristalline du CIGS (In_{Cu}).
3. les centres de recombinaison : les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (interstitiels) dont l'apparition est causée par la substitution d'atomes d'indium par des atomes de cuivre dans la structure cristalline du CIGS (Cu_{In}).

Les impuretés et les défauts introduisent des niveaux énergétiques permis dans la bande interdite et peuvent être soit superficiels (proche d'un extremum de l'une des bandes de valence ou de conduction) qui sont des niveaux qui dopent le matériau, ou profonds qui sont le siège des recombinaisons et de piégeage des photo-porteurs. Leur effet est néfaste sur le rendement de la cellule. Il est alors nécessaire de contrôler l'opération de dopage pour la couche active CIGS.

Il existe deux grandes classes de défauts : les défauts ponctuels et les défauts complexes.

1.3.1 Les défauts ponctuels

1.3.1.1 Les défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques sont liés aux imperfections du réseau cristallin. Ils introduisent des niveaux d'énergie peu profonds. L'introduction de ces niveaux dans les matériaux CIGS est possible sans avoir recours à des atomes étrangers et qui sont responsables du dopage du matériau. En effet, l'opération est purement intrinsèque. Ces défauts apparaissent sous forme de centres profonds et peu profonds dans la bande interdite du semiconducteur. Ils sont présents dans tous les cristaux quelle que soit la technique employée pour leur croissance. Les sources des défauts électriquement actifs dans ce matériau sont généralement divisées en trois parties :

- ✓ Les lacunes : c'est un site vacant créé lors du déplacement d'un atome laissant un vide. Elles se forment surtout à la surface des cristaux. Ce type de défaut est présenté dans le composé ternaire CIS par V_{Cu} , V_{In} , V_{Se}
- ✓ Les interstitiels : Dans ce type de défauts, les atomes se logent dans des sites normalement non occupés par un atome, cela peut parfois être introduit volontairement et ça peut changer les propriétés mécaniques ou électriques du matériau. Ce type de défauts est présenté par Cu_i , In_i ou Se_i .
- ✓ Les antisites (substitutionnels) : Ils correspondent à un échange de position entre deux atomes dans le réseau cristallin. Ces défauts sont présentés par Cu_{In} , Cu_{Se} , In_{Cu} , In_{Se} , Se_{Cu} , Se_{In} .

En se basant sur l'énergie de formation calculée par Neumann pour le CIS, le tableau 1.1 regroupe quelques défauts identifiés dans le ternaire CIS.

Tableau 1.1 : Energie de formation et nature des défauts intrinsèques.

Les défauts	Energie de formation (eV)	Type des défauts
In_{Cu}	1,4	Donneur
Cu_{In}	1,5	Accepteur
V_{Se}	2,4	Donneur
V_{Cu}	2,6	Accepteur
V_{In}	2,8	Accepteur
Cu_i	4,4	Donneur
In_{Se}	5	Donneur
Se_{In}	5,5	Accepteur
Cu_{Se}	7,5	Accepteur
Se_{Cu}	7,5	Donneur
In_i	9,1	Donneur
Se_i	22,4	Accepteur

1.3.1.2 Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques ou défauts chimiques sont des impuretés pouvant s'introduire soit involontairement pendant la synthèse cristalline ou le recuit, soit volontairement pour effectuer des dopages. Leur présence n'est pas désirable dans le matériau, ils peuvent induire non seulement des modifications de certaines propriétés physiques du cristal mais aussi ils peuvent dégrader les performances des dispositifs photovoltaïques.

La figure 1.4 montre les différents types de défauts ponctuels qui peuvent avoir lieu dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B. Leur importance peut être réduite si on utilise des éléments très purs lors de la synthèse cristalline. Les défauts les plus probables correspondent aux énergies de formation les plus faibles.

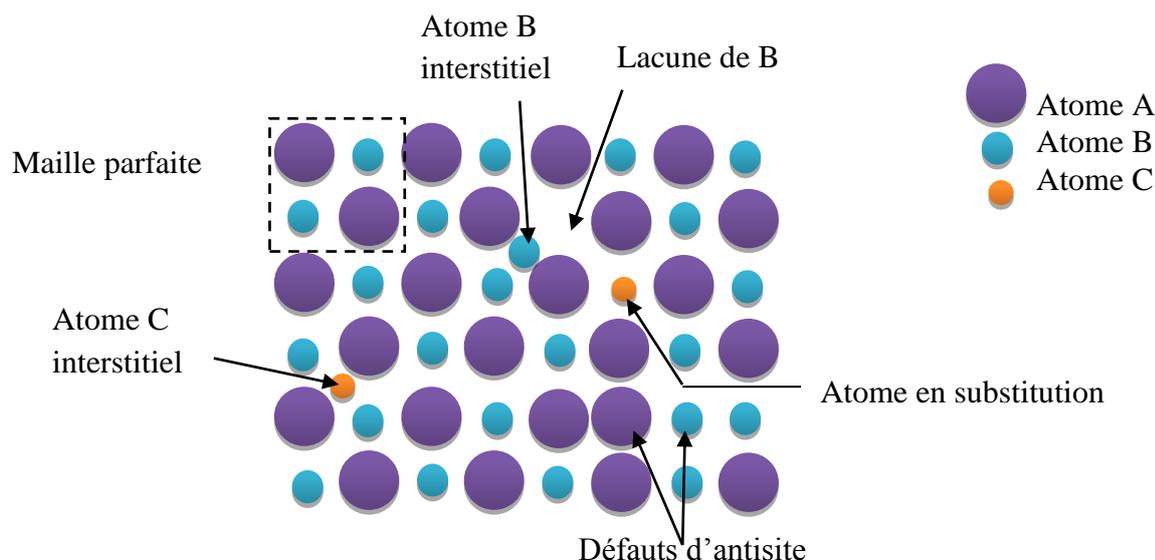


Figure 1.4 : Défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Il est bien connu que le CIGS présente une grande déviation de la stoechiométrie attribuée aux défauts antisites, aux lacunes et aux groupes de défauts dans le matériau. Zhang et *al* [35] ont calculé l'énergie de transition pour un grand nombre de défauts dans le CIS, et les résultats sont résumés dans la Figure 1.5. La connaissance des énergies de défaut ainsi que de leurs densités constitue une contribution importante au développement de modèles de dispositifs significatifs.

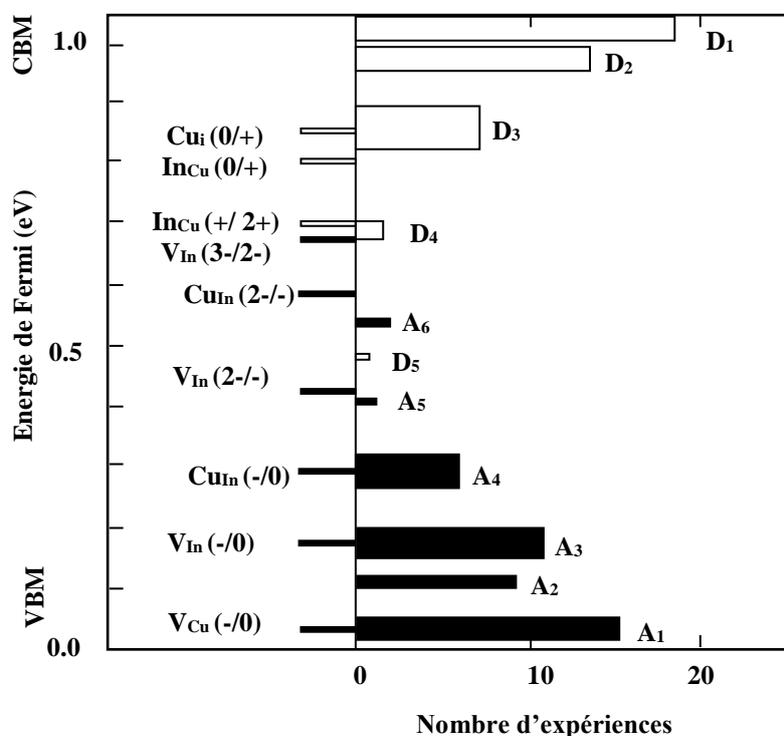


Figure 1.5: Diagramme d'énergie de transition de défaut du α -CuInSe₂ [35].

1.3.2 Les défauts complexes

Comprendre l'origine de la limitation d'efficacité des cellules solaires à base de CIGS peut également présenter un grand intérêt pour les scientifiques. Cette limitation est conduite en premier lieu par la présence des défauts au niveau de l'absorbeur. D'après Zhang *et al* [35], les défauts complexes qui peuvent avoir lieu dans le CIGS, sont les énergies de formation tels que $(2V_{Cu}, In_{Cu})$, (Cu_{In}, In_{Cu}) et $(2Cu_i, Cu_{In})$. Ces énergies de formation sont même inférieures à celles des défauts isolés correspondants. Un fait intéressant est que $(2V_{Cu}, In_{Cu})$ ne présente pas de transition électronique à l'intérieur de la bande interdite, contrairement au In_{Cu} (anti-site isolé), qui est un centre de recombinaison profond. Étant donné que le défaut complexe $(2V_{Cu}, In_{Cu})$ est le plus susceptible de se produire dans un matériau riche en In, il peut contenir une grande quantité d'excédent en In (ou également de déficience de Cu) tout en maintenant les performances électriques du matériau. De plus, les réseaux ordonnés de ce défaut peuvent être considérés comme les éléments constitutifs d'une série de composés de Cu-In-Se tels que le $CuIn_3Se_5$ et le $CuIn_5Se_8$ [35].

Plus tard, plusieurs recherches ont suggéré que les défauts de lacunes de Cu (V_{Cu}) sont des niveaux d'accepteurs peu profonds [36], tandis que les défauts antisites de cations et les lacunes d'anions sont suggérés pour former des centres de piégeage profonds dans les CIGS [37]. Les défauts complexes dans le CIGS ont été étudié à plusieurs reprises, d'autres études [36-38] ont rapporté la formation des défauts dans le CIGS, en particulier les défauts antisites In_{Cu} et Ga_{Cu} , qui sont les points clé qui peuvent limiter la tension de circuit ouvert (V_{OC}) et la réduction du rendement du CIGS. Les niveaux profonds induits par ces défauts peuvent affecter la tension de circuit ouvert (V_{OC}) du CIGS. L'auto-compensation dans le CIGS, qui forme des défauts complexes $2V_{Cu}+In_{Cu}$ et $2V_{Cu}+Ga_{Cu}$, s'avère bénéfique pour atténuer les niveaux de piège profond induits par In_{Cu} et Ga_{Cu} dans le CIGS à faible E_g . Malheureusement, la densité d' In_{Cu} et Ga_{Cu} isolés est assez élevée et ne peut pas être convertie en grande partie en $2V_{Cu}+In_{Cu}$ et $2V_{Cu}+Ga_{Cu}$ complexes en condition d'équilibre thermique. Ainsi, des conditions de croissance hors équilibre ou une basse température de croissance pouvant améliorer ou supprimer la formation des centres de piégeage profonds In_{Cu} et Ga_{Cu} qui seront nécessaires pour améliorer l'efficacité des cellules solaires à base de CIGS, en particulier avec des concentrations élevées de Ga. Ces conditions ont montré que le niveau d' In_{Cu} et Ga_{Cu} devient plus profond au fur et à mesure que E_g du CIGS augmente. Cependant, les niveaux de $2V_{Cu}+In_{Cu}$ et $2V_{Cu}+Ga_{Cu}$ sont assez profonds pour piéger les électrons. La présence de ces

centres de pièges profonds dans la bande interdite augmentera le taux de recombinaison des porteurs, fixera le niveau de Fermi et réduira également la tension V_{OC} . De plus, ils ont constaté que la densité du défaut profond V_{Se} peut être négligée (c'est-à-dire moins de 10^8 cm^{-3}) et ne peut pas être un centre majeur de piégeage profond dans le CIGS. Dans la même étude et afin de trouver un moyen d'atténuation des effets de la réduction de V_{OC} induite par ces In_{Cu} et Ga_{Cu} dans les matériaux de CIGS à grand gap, ils ont proposé des processus spéciaux de croissance tels que: un processus hors équilibre, un potentiel chimique élevé en Cu ou une température de croissance plus basse, qui supprime la formation d' In_{Cu} et Ga_{Cu} néfastes, afin d'améliorer encore l'efficacité des cellules solaires à base de CIGS à de fortes concentrations en Ga. Cette approche consiste à induire un accepteur capable de compenser les In_{Cu} et Ga_{Cu} néfastes en formant des défauts complexes neutres superficiels. Cette accepteur est le V_{Cu} , car c'est il est le seul accepteur superficiel pouvant avoir une concentration élevée dans le CIGS et peut se combiner avec In_{Cu} et Ga_{Cu} pour former des défauts complexes neutres ($In_{Cu}^{+2} + 2V_{Cu}^{-1}$) et ($Ga_{Cu}^{+2} + 2V_{Cu}^{-1}$) à basse énergie.

D'autres études [38-41] ont également étudié la paire de défaut vacant $V_{Se}-V_{Cu}$ appelée "divacance", qui joue un rôle de plus en plus important et qui a été jugée responsable de divers phénomènes de métastabilité dans le CIGS. Ce mécanisme des effets métastables sont causé aussi par la tension de polarisation en inverse $-U$ [41,42] et par la lumière induite [37], [40]. Le mécanisme des effets métastables est en discussion depuis plusieurs années. Par conséquent, la présence de défauts métastables doit être considérée comme une préoccupation pour les performances des cellules solaires. En ce qui concerne cette paire de défauts, des calculs fonctionnels hybrides [38] donnent des niveaux de transition de charge (+/-) et un comportement de relaxation métastable comparables à ceux trouvés précédemment dans les calculs basés sur l'approximation de la densité locale (LDA) [37]. Ainsi, dans des conditions d'équilibre thermique, les $V_{Se}-V_{Cu}$ devraient apparaître uniquement en quantités mineures. De plus, ces défauts ne peuvent provoquer des phénomènes métastables que si le matériau est préparé dans des conditions éloignées de l'équilibre. La présence de ces défauts provoque un état de défaut dans la bande interdite qui conduit à la création d'un centre de recombinaison potentiellement préjudiciable et peut contribuer à la saturation de la tension en circuit ouvert dans les composés CIGS à grand gap, donc à teneur plus élevée en Ga.

Plus tard, Yang et al [43] ont montré, en utilisant la technique de dépendance de la photoluminescence en fonction de la température (PL-T), que trois type de défauts sont

localisés dans la bande interdite de la région neutre (NTR) et la région de charge d'espace (SCR) du CIGS à savoir: le V_{Se} , l' In_{Cu} et le $(In_{Cu}+V_{Cu})$. Le défaut donneur superficiel V_{Se} a des effets plus faibles sur les performances du dispositif, tandis que les niveaux de défauts profonds In_{Cu} et $(In_{Cu}+V_{Cu})$ ont un impact négatif et sont censés être des centres de recombinaison non radiatifs qui pourraient entraîner une réduction de l'efficacité des cellules solaires à la température ambiante. La recombinaison à travers ces défauts conduit à augmenter la résistivité et à diminuer la durée de vie des porteurs minoritaires des dispositifs.

1.4 Intérêt des chalcopyrites CIGS

Comme nous avons vu précédemment, le CIGS, dans sa structure chalcopyrite est un matériau prometteur pour les applications photovoltaïques en couches minces pour diverses raisons :

- ✓ Ce sont des semiconducteurs à gap direct et qui possèdent des énergies de gap compris entre 1 et 1.68 eV associées à des mécanismes d'absorption des photons de type direct entre les niveaux occupés de la bande de valence et les niveaux vides de la bande de conduction.
- ✓ Leur coefficient d'absorption optiques est très élevé dans le domaine des longueurs d'ondes supérieures à leurs gaps ($\alpha = 10^4-10^5 \text{ cm}^{-1}$). La quasi-totalité des photons incidents (presque 90 %) sont absorbés dans le premier micron de l'épaisseur du matériau, d'où la faible épaisseur de la couche du matériau (1-3 μm pour CIGS).
- ✓ La possibilité de fabrication des hétérojonctions à base de ce matériau.
- ✓ La possibilité de déposer ce matériau par plusieurs techniques de dépôt des couches minces (tels que co-évaporation et la pulvérisation cathodique) et sur différents types de substrats (isolant, OTC, métalliques et flexibles). De nombreuses avancées ont déjà vu le jour dans le domaine du CIGS sur métal, permettant d'obtenir des rendements proches de ceux sur verre. Parmi lesquelles, on cite la tentative de Roger [10] sans utilisation d'autres couches fonctionnelles.
- ✓ Ces matériaux ont une excellente stabilité physique au cours du temps sous des conditions d'exploitation normales ainsi que sous des conditions sévères telles que l'irradiation par les rayons X, par les électrons, ou par les protons, ce qui favorise les cellules à base de ces semiconducteurs pour des applications spatiales.

- ✓ Leur insensibilité aux joints de grains, contrairement à la cellule solaire à base de silicium.
- ✓ Ils ont des paramètres de maille et des affinités électroniques compatibles avec ceux des matériaux qui rentrent dans la fabrication de la cellule solaire (CdS, ZnO).
- ✓ Ils ont des toxicités relativement faibles par rapport aux autres matériaux (CdTe, etc.).
- ✓ Les cellules à base de CIGS sont stables dans le temps grâce à leur qualité de résistance aux rayonnements, due essentiellement à la mobilité du cuivre et à la grande densité de défauts, qui se réarrangent et permettent d'assurer une stabilité électrique.
- ✓ L'un des intérêts du CIGS est que sa structure électronique aux joints de grains n'est pas particulièrement néfaste pour les performances de la cellule.

Malgré tous ces atouts, le CIGS rencontre encore quelques inconvénients qui freinent son développement. Ses verrous résident essentiellement dans la difficulté de contrôler la composition élémentaire de ce composé lors de la synthèse à cause du nombre important d'éléments qui le constituent. Cela conduit également à la formation de phases supplémentaires à celle du matériau souhaité qui affectent directement les performances de la cellule PV. De plus, la technologie du CIGS se heurte à des problèmes d'une part par la rareté et la cherté des éléments le constituant, principalement l'indium et le gallium et d'autre part par la toxicité du sélénium. Par conséquent, l'utilisation de ces matériaux pour le PV pourrait, dans le futur proche, être limitée.

1.5 Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2

La filière CIS et CIGS a souffert pendant longtemps du manque de reproductibilité des performances et n'a commencé à se développer à l'échelle industrielle que depuis 2007. Historiquement, le CIS n'a commencé à être envisagé pour la fabrication de cellules photovoltaïques qu'en 1974 lorsque Wagner et *al* [44] ont démontré qu'une cellule à base de CIS et du CdS peut atteindre un rendement de conversion de 12%. En 1982, Mickelsen et Chen [45] ont amélioré le rendement de ces cellules de 5,7% à 10% par procédé de co-évaporation en deux étapes. Plus tard, en 1988, Mitchell et *al* [46] ont proposé un nouveau procédé de sélénisation par H_2Se d'un empilement de métaux qui leur permet de réaliser une cellule ayant un rendement de 14,1%. Malgré ces avancées, le manque de reproductibilité des performances retardera considérablement le développement de la filière à l'échelle industrielle. Plus tard, en 1998, Arco Solar ont produit les premiers modules CIGS et ont

obtenu des rendements supérieurs à 12% en 2001. À l'échelle du laboratoire, le NREL (National Renewable Energy Laboratories) a développé le procédé de co-évaporation en trois étapes [47], ce qui les mènera en 2001 à un rendement de 18,8% sur une surface de 0,5 cm². Aujourd'hui, les rendements de cellules atteignent 21,7% [24], dépassant le silicium polycristallin, tandis que les modules records sont à 17,5% et 12-14% en standard. En 2013, sur le marché des couches minces, la production d'électricité provenant de la filière CIGS était pour la première fois identique à celle de la filière a-Si:H (0,8 GWc), tandis que la filière CdTe produisait 1,9 GWc. En 2014, elle faisait jeu égal avec le CdTe. Récemment, Kamada *et al.* [48] a atteint un nouveau record mondial d'efficacité de 22,8% pour les cellules solaires en couches minces CIGS dans des cellules en laboratoire en remplaçant la couche tampon constituée de ZnO et CdS par des couches optimisées de (Zn,Mg)O et Zn(O,S,OH). La réalisation de cette structure en couches minces nécessite généralement des méthodes de dépôt physiques et chimiques. Dans la plupart des cas, la technique de dépôt est choisie en fonction des propriétés qu'elle confère au matériau. Les performances de cette technologie reviennent aux propriétés physico-chimiques uniques du matériau CIGS, dont la compréhension constitue un défi scientifique de premier ordre. Le CIGS est caractérisé par un gap direct et ajustable associé à un fort coefficient d'absorption optique dans le domaine du visible. Cette technologie à une stabilité remarquable, même sous l'effet des rayonnements cosmiques, due à la stabilité de sa structure cristallographique. Cette dernière confère au matériau un pouvoir d'auto-guérison en raison de la grande mobilité du cuivre dans le réseau qui répare au cours du temps les défauts naissants.

1.5.1 Structure principale d'une cellule CIGS

La configuration la plus répandue d'une cellule CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une lame de verre sodo-calcique (*Soda-Lime Glass* : SLG). La figure 1.6 représente la constitution d'une cellule à base de CIGS, sur un substrat de verre, où le dépôt des couches d'empilement est dans l'ordre suivant :

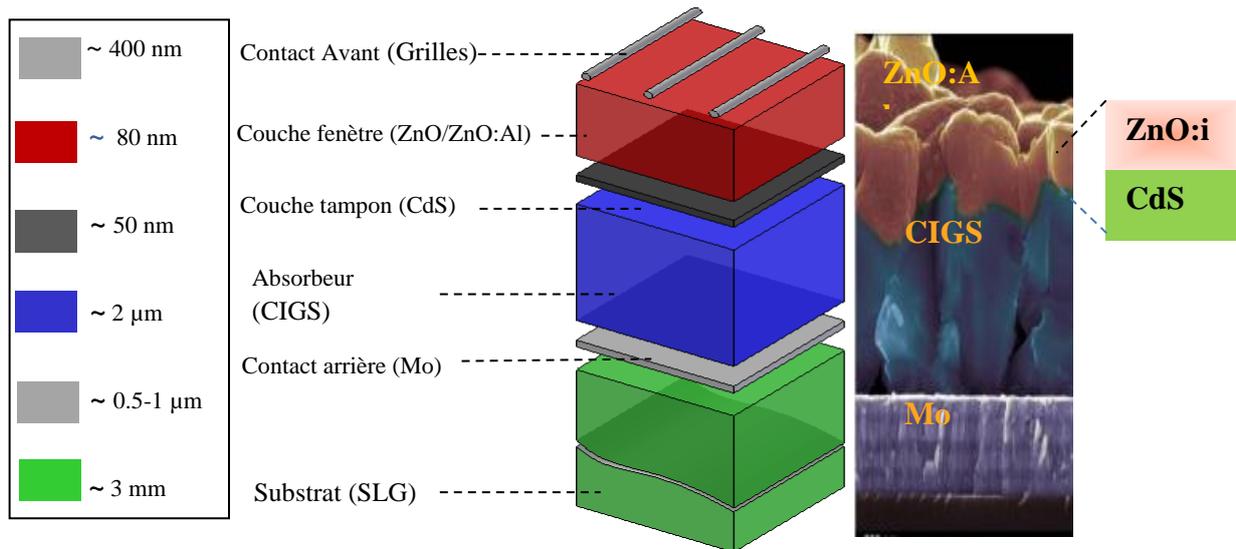


Figure 1.6 : Structure standard d'une cellule à base de CIGS.

✓ *Le substrat*

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique d'un empilement des couches qui ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Le choix du substrat est important et doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques. Son utilisation varie selon la technique de synthèse appliquée. Le verre est le matériau de substrat le plus couramment utilisé et le plus adapté pour le CIGS, car il est disponible en grande quantité et à faible coût. Le CIGS nécessite une température de substrat d'au moins 350 °C et les cellules les plus efficaces ont été fabriquées en utilisant des couches minces déposées à la température maximale de 550 °C, que le substrat de verre peut supporter. Le verre est le plus adapté en recherche pour trois raisons principales :

- Un coefficient de dilatation thermique qui s'adapte à la croissance du film de CIGS à haute température. En effet, au cours de la phase de refroidissement, des contraintes dans le CIGS peuvent être développées mais restent limitées sur ce type de substrat.
- Une faible rugosité par rapport aux autres substrats. Il a été souligné par plusieurs chercheurs [49-52], l'importance de sodium dans le substrat qui joue un rôle crucial dans la performance des cellules solaires chalcopyrites en raison de sa diffusion vers le CIGS lors de l'étape de recuit [49].

- Une meilleure adhérence à haute température permettant de minimiser le courant de fuite dans les couches déposées.

En revanche, les inconvénients rencontrés avec ce substrat sont liés à sa fragilité et sa tenue en température limitée par sa faible température de transition.

✓ *L'électrode de contact arrière*

Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. Elle doit, comme le substrat, répondre à différents critères chimiques, mécaniques et économiques. D'un point de vue électrique, elle doit notamment être un bon conducteur électrique puisque elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Cette couche est composée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1 μm . La méthode de dépôt la plus utilisée pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique. Il joue également un rôle important et doit répondre aux critères suivants :

- (i) Il doit être un bon conducteur électrique ;
- (ii) Résister aux températures élevées rencontrées lors du dépôt de la couche CIGS (de 550 °C - 600 °C) ;
- (iii) Assurer une bonne adhésion au niveau de l'interface, c'est-à-dire il ne pas réagir avec le CIGS ou y diffusé.

De plus, la conductivité du contact arrière affecte considérablement l'efficacité de l'ensemble la cellule solaire à base de CIGS. C'est la raison pour laquelle plusieurs chercheurs ont soumis cette propriété du matériau à des études approfondies [53-56].

Les différentes interactions du Mo au sein de la cellule ont été décrites par plusieurs chercheurs en mettant l'accent sur les phénomènes de diffusion et leurs impacts sur la nature et la composition physico-chimique de l'interface Mo/CIGS [8].

✓ *L'absorbeur*

Le CIGS est généralement un semiconducteur de type P, dont lequel les photons vont être absorbés et vont créer des paires électrons-trous. Il possède d'excellentes propriétés électroniques et optiques ($p = 10^{16}$ - 10^{17} cm^{-3} , $E_g = 1,2 \text{ eV}$ et $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Son épaisseur est d'environ 1 à 3 μm . Ce matériau possède un certain nombre de propriétés particulières

détaillées dans la section suivante qui permettent son application en couches minces. Les méthodes de dépôt du CIGS sont variées, la plus répandue est la co-évaporation. Dans notre travail, nous avons retenu la technique CSVT.

✓ **La couche tampon**

Il s'agit d'un semiconducteur de type N dont le gap est supérieur à celui de l'absorbeur. Cette dénomination provient du fait qu'elle joue deux rôles: un rôle électrique et un rôle de couche protectrice du CIGS lors du dépôt des couches suivantes [8]. Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Il est le matériau le plus utilisé. Il empêche les réactions ZnO/CIGS et protège le CIGS pendant le dépôt de ZnO. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O, $\text{In}_2(\text{S,Se})_3$, etc.). Cependant, tous ces matériaux nécessitent des précautions supplémentaires pour la préparation de la surface de l'absorbeur ou le dépôt de l'électrode avant. L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (*Chemical Bath Deposition*, CBD). Le CdS est un matériau qui possède toutes les propriétés requises pour pouvoir réaliser l'hétérojonction de la cellule. Le choix du CdS est dû à la haute reproductibilité et à la stabilité des cellules formées à partir de l'hétérojonction CIGS/CdS. Outre, les propriétés de base qui ont été décrites précédemment, les propriétés optoélectroniques de l'interface jouent un rôle clé. En effet, il a été montré qu'un matériau n'est éligible comme couche tampon que si l'alignement de bande, en particulier l'écart de bande de conduction à l'interface couche tampon/absorbeur ΔE_c était compris entre 0 et 0,4 eV [57,58]. Le CdS possède naturellement les propriétés optoélectroniques adaptées pour l'hétéro-interface CIGS/CdS/ZnO, ce qui n'est pas forcément le cas pour les autres couches tampons. Leurs propriétés doivent être souvent modulées pour pouvoir obtenir l'alignement de bande le plus approprié. Cela est possible en ajustant les paramètres de croissance ou par dopage extrinsèque.

✓ **La couche fenêtre (Window Layer)**

Cette couche est constituée d'une couche de 80 nm d'oxyde de zinc (ZnO) et d'une couche de 400 nm d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conducting Oxide: TCO). Cette couche joue un rôle clé dans la réduction des éventuels courants de fuite au niveau de la jonction et servirait à protéger l'interface avant lors du dépôt de la couche d'oxyde transparent

conducteur (oxyde de zinc dopé à l'aluminium ZnO:Al, Le matériau le plus couramment utilisé pour la préparation de l'électrode frontale est le ZnO dopé Al (ZnO:Al) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain (Indium Tin Oxide: ITO) déposés par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 250 nm et devrait être bien contrôlée afin d'assurer le passage de lumière jusqu'à la couche active de CIGS.

✓ *L'électrode de contact avant (la grille)*

Le contact avant est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera le maximum des charges générées par le dispositif en raison d'une meilleure résistivité. Ces grilles sont composées d'une superposition d'une couche de nickel (~50 nm) et d'une couche d'aluminium (~2 µm) déposées par évaporation par canon à électrons. La couche de Ni améliore l'adhésion du contact d'aluminium qui forme un contact ohmique sur la face avant du dispositif et permet d'éviter l'oxydation de l'Al lié à la présence sous-jacente du TCO. Chaque matériau utilisé dans la structure de la cellule possède des propriétés chimiques et physiques qui peuvent affecter le comportement global du dispositif. Les interfaces formées ont également un impact notable sur les performances des cellules.

1.5.2 Diagramme de bande dans les cellules photovoltaïques à base de CIGS

La Figure 1.7 représente le diagramme de bande des cellules CIGS (empilement ZnO/CdS/CIGS) et ces principales zones de recombinaison. L'écart de bande de conduction est défavorable dans les situations suivantes :

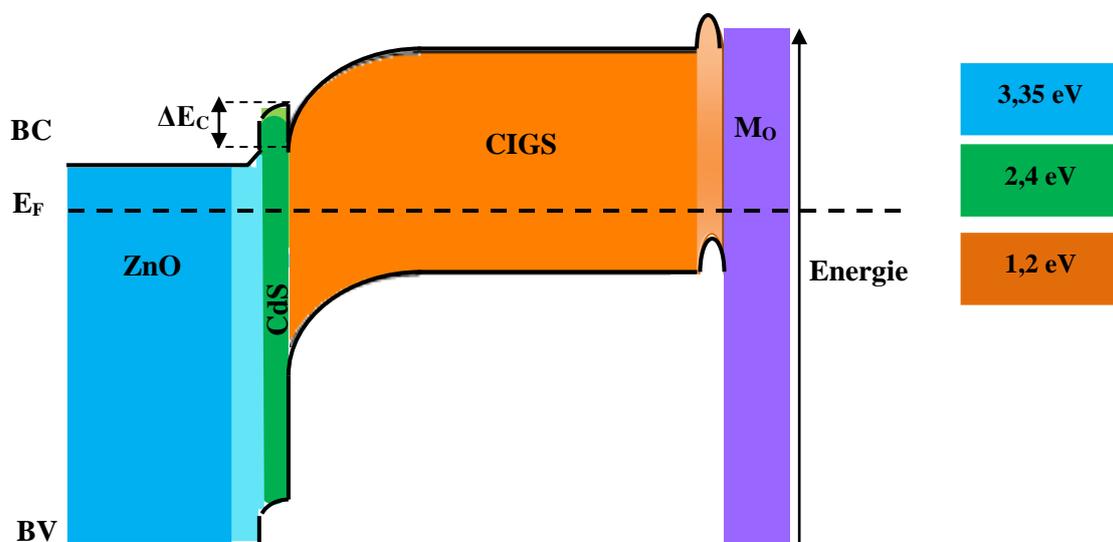


Figure 1.7: Diagramme de bande dans les cellules solaires à base de CIGS.

1. $\Delta E_c < 0$ eV : Les électrons de la bande de conduction accèdent directement à l'interface via un « fossé ». Les recombinaisons entre les porteurs majoritaires via les défauts augmentent et une baisse du V_{oc} est observée. Le FF va lui aussi diminuer.
2. $\Delta E_c > 0,4$ eV : Une barrière est créée à l'interface couche tampon/absorbeur (appelée « spike ») et bloque les électrons photo-générés. Le J_{sc} diminue alors de façon significative.
3. $0 < \Delta E_c < 0,4$ eV : La configuration optimale est la configuration spike avec une barrière de hauteur située dans cette gamme. La recombinaison interfaciale est réduite et le J_{sc} n'est pas affecté.

Le tableau 1.2 récapitule les rendements des cellules mesurés sous le spectre global AM1.5G (1000 W/m²) à 25 °C pour le Si et le CIGS au cours de la dernière décennie.

Tableau 1.2 : Rendements des cellules à base de Si et de CIGS et mesurés sous le spectre global AM1.5G à 25 °C.

Année	Classification	η (%)	S (cm ²)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Centre de test (et Date)	Description
2006[59]	Si (cristallin)	24.7 ± 0.5	4.00 (sd)	0.706	42.2	82.8	Sandia (3/99)	UNSW PERL
	CIGS	18.4 ± 0.5	1.04 (si)	0.699	35.7	77.0	NREL (2/01)	NREL, CIGS sur GLS
2007[60]	Si (cristallin)	24.7 ± 0.5	4.00 (sd)	0.706	42.2	82.8	Sandia (3/99)	UNSW PERL
	CIGS	18.8 ± 0.6	1.00 (si)	0.703	34.0	78.7	FhG-ISE (8/06)	NREL, CIGS sur GLS
2008[61]	Si (cristallin)	24.7 ± 0.5	4.00 (sd)	0.706	42.2	82.8	Sandia (3/99)	UNSW PERL
	CIGS	19.2 ± 0.6	0.994 (si)	0.716	33.3	80.3	NREL (1/08)	NREL, CIGS sur GLS
2010[62]	Si (cristallin)	25.0 ± 0.5	4.00 (sd)	0.706	42.7	82.8	Sandia (3/99)	UNSW PERL
	CIGS	19.4 ± 0.5	0.994 (si)	0.716	33.7	80.3	NREL (1/08)	NREL, CIGS sur GLS
2011[63]	Si (cristallin)	25.0 ± 0.5	4.00 (sd)	0.706	42.7	82.8	Sandia (3/99)	UNSW PERL
	CIGS	19.6 ± 0.6	0.996 (si)	0.713	34.8	79.2	NREL (4/09)	NREL, CIGS sur GLS
2016[64]	Si (cristallin)	25.6 ± 0.5	143.7 (sd)	0.740	41.8	82.7	AIST (2/14)	Panasonic HIT, rear junction
	CIGS	21.0±0.6	0.9927 (si)	0.757	35.70	77.6	FhG-ISE (4/14)	Solibro sur GLS
2017[65]	Si (cristallin)	26.7±0.5	79.0 (sd)	0.738	42.65	84.9	AIST (3/17)	Kaneka, n-type rear IBC
	CIGS	21.7±0.5	1.044 (si)	0.718	40.7	74.3	AIST (1/17)	Solar Frontier

η : Rendement

sd: Surface d'illumination désignée

si: Surface inclinée

FF : Facteur de forme

FhG-ISE : Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme

JQA : Japan Quality Assurance

AIST : Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

La figure 1.8 donne un aperçu du rendement de conversion des cellules solaires à base de Si et de CIGS par année. Les cellules solaires à base de CIGS sont les cellules solaires en couches minces qui présentent un rendement progressif et ascendant durant cette dernière décennie comme l'illustre la figure 1.9. avec un record de 21,7 % en laboratoire basée sur le tableau d'efficacité de NREL [9]. Cependant le développement industriel récent de cette technologie par les entreprises Solar Frontier, Solibro, ZSW etc. laisse présager un essor significatif dans un futur proche.

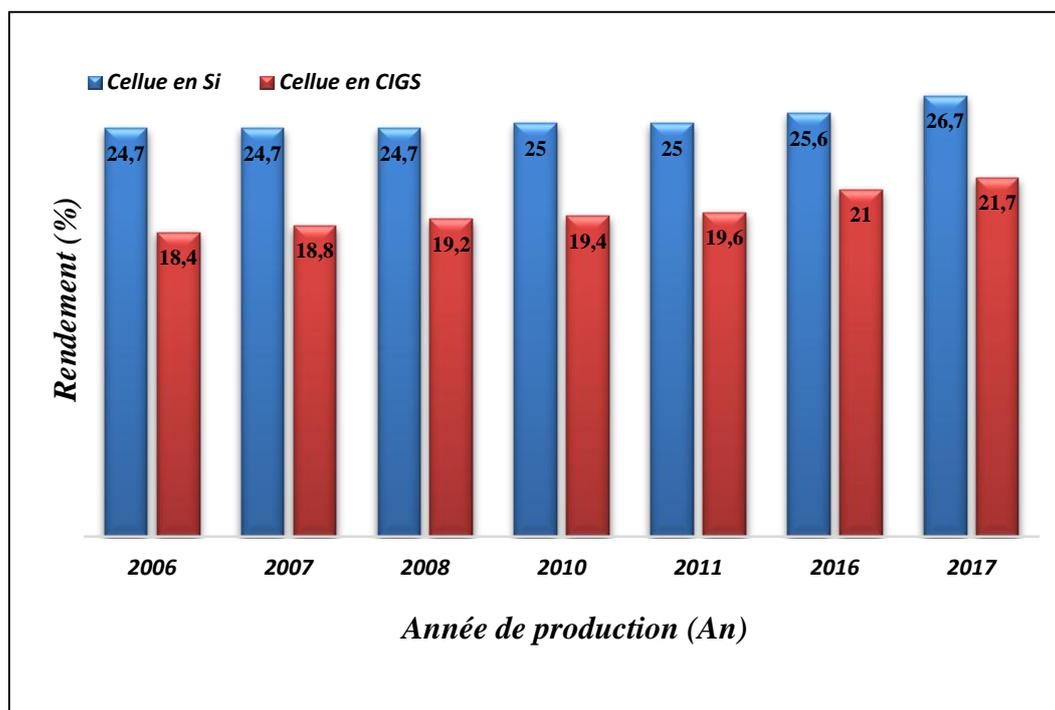


Figure 1.8 : Rendement de conversion des cellules solaires à base de Si et CIGS par An.

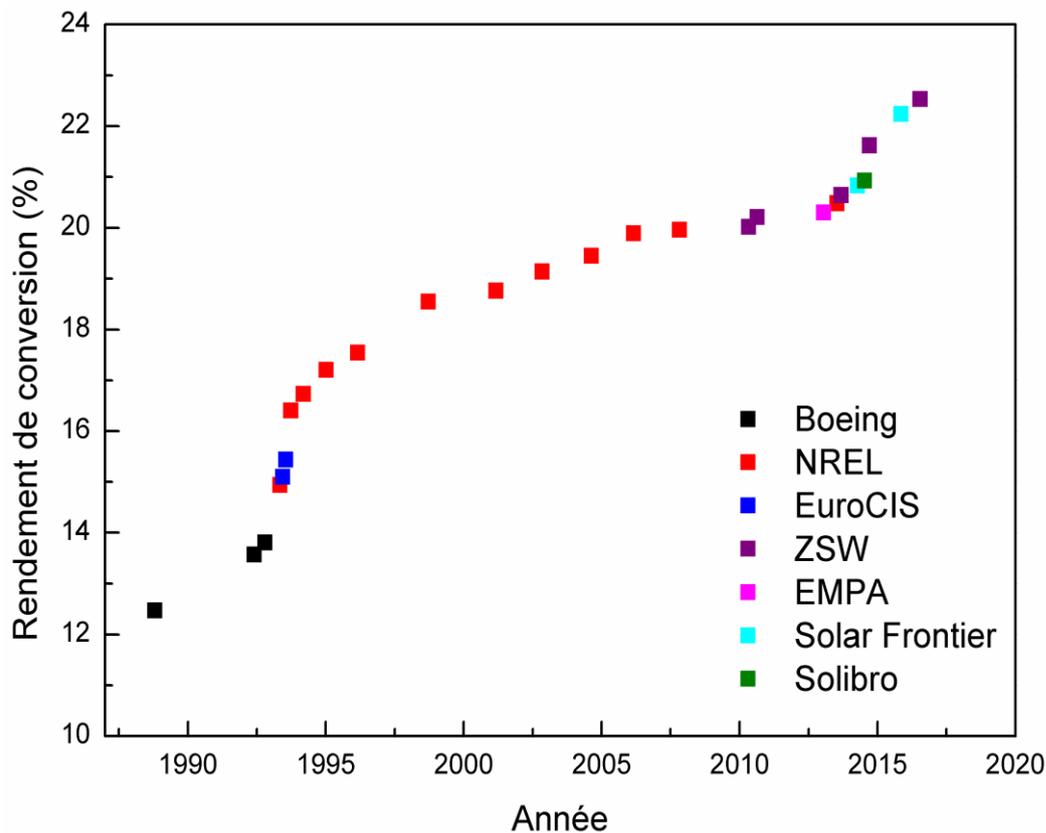


Figure 1.9: Rendement de conversion rapportés pour les cellules solaires à base de CIGS, basée sur le tableau d'efficacité de NREL [66].

1.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté un état de l'art sur le composé CIGS. De plus, le chapitre résume les différentes propriétés physiques du composé publié jusqu'à présent. Il a été constaté par l'intermédiaire des techniques de caractérisation électriques, optiques et morphologiques qu'il existe une présence d'un grand nombre de défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs. Il est à noter que malgré l'intérêt porté à ce composé pour l'utilisation photovoltaïque, ses applications restent limitées et ceci à cause de la structure complexe de ses défauts intrinsèques dont l'identification reste incomplète à cause du manque de données expérimentales. L'ensemble de ce chapitre introductif a eu pour objectif de présenter l'objet d'étude de cette thèse : les cellules solaires à absorbeur CIGS. Bien que le marché en couches minces soit dominé par la filière CdTe, la filière CIGS connaît actuellement un développement soutenu. La mise en exergue des particularités de ce matériau rappelle qu'il s'agit d'un objet d'étude unique et complexe, qui nécessite un contrôle précis des propriétés des différentes couches de la structure pour comprendre son fonctionnement. Un des objectifs voulu de ce chapitre est la mise en évidence de la compréhension de la couche absorbante.

Dans ce contexte, et en particulier dans la première partie de ce chapitre, nous avons donné un aperçu des propriétés structurales et optiques des composés CIGS, dans la mesure où elles sont pertinentes pour la compréhension et la croissance des couches minces CIGS. Ensuite, nous avons présenté brièvement les cellules solaires à base de CIGS. Nous avons également étudié les propriétés de chaque couche constituant l'empilement et les enjeux qui leur sont associés. .

1.7 Bibliographie

- [1] G. Masson, M. Latour, M. Reking, I.T. Theologitis, and M. Papoutsis, "GLOBAL MARKET For Photovoltaics 2013-2017", 2017.
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Monya, and K. Tsuchida, "Solar cell without environmental pollution," *Proc. Photovolt. Energy Convers. Conf.*, vol. 3, pp. 2874–2879, 2003.
- [3] A. Jäger-Waldau, *Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics*, EUR 24344, 2010.
- [4] W. N. Shafarman and S. Lars, "Cu(InGa)Se₂ Solar Cells," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, p. 574, 2011.
- [5] J. F. Guillemoles, "Stability of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: a thermodynamic approach," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 338–345, 2000.
- [6] M. Paire, S. Delbos, J. Vidal, N. Naghavi, and J. F. Guillemoles, "Chalcogenide Thin-Film Solar Cells," in *Solar Cell Materials: Developing Technologies*, pp. 145–215, 2014.
- [7] C. Bugot, "Elaboration d'oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se₂ par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma," Thèse de Doctorat, Pierre et Marie, Curie, 2015.
- [8] A. Duchatelet, "Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium," Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 2012.
- [9] T. M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, O. Kiowski, R. Menner, and R. Wuerz, "High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, 2016.

- [10] C. Roger, “Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques,” Thèse de Doctorat, Grenoble, France, 2013.
- [11] B. J. Stanbery, “Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 27, no. October 2012, pp. 73–117, 2002.
- [12] D. Rudmann, “Effect of sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells,” Thèse de Doctorat, Basel, Switzerland, 2004.
- [13] S. Ishizuka, A. Yamada, P. Fons, and S. Niki, “Texture and morphology variations in (In,Ga)₂Se₃ and Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with various Se source conditions,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, pp. 1-10, 2011.
- [14] D. H. Shin, M. Shin, H. Kim, T. Ahn, and K. Hoon, “Control of the Preferred Orientation of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film by the Surface Modification of Mo Film,” vol. 159, no. 1, pp. 2–6, 2012.
- [15] J. Yoon, W. Kim, J. Park, Y. Baik, T. Seong, and J. Jeong, “Control of the preferred orientations of Cu(In,Ga)Se₂ films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 22, pp. 69–76, 2014.
- [16] M. A. Contreras, K. M. Jones, L. Gedvilas, and R. Matson, “Preferred Orientation in Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Effect on Absorber Thin-Films and Devices,” *Natl. Renew. Energy Lab., 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 1-5, 2000.
- [17] J. E. Jaffe and A. Zunger, “Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 10, pp. 5822–5847, 1983.
- [18] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman, “Optical characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry,” vol. 94, no. 2, pp. 879–888, 2003.
- [19] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, “High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe₂ solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, no. 5, pp. 371–373, 1980.
- [20] W. N. Shafarman and J. Zhu, “Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(In,Ga)Se₂ films and devices,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 473–477,

- 2000.
- [21] P. M. P. Salomé, Viktor Fjällström, P. Szaniawski, A. JoaquimP. Leitão, J. P. T. Paulo A. Fernandes, B. P. Falcão, U. Zimmermann, A. F. da Cunha, and and M. Edoff, “A comparison between thin film solar cells made from co-evaporated $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ using a one-stage process versus a three-stage process,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 3–4, pp. 326–334, 2014.
- [22] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H. W. Schock, “Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$,” *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 71–73, 2001.
- [23] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari, “Highly efficient $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells grown on flexible polymer films,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 11, pp. 857–861, 2011.
- [24] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, “Properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–4, 2014.
- [25] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, “Potassium-induced surface modification of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films for high-efficiency solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 1107–1111, 2013.
- [26] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, “Alternative back contact materials for thin film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 431–432, no. 3, pp. 387–391, 2003.
- [27] M. I. Alonso, M. Garriga, C. A. Durante Rincón, E. Hernández, and M. León, “Optical functions of chalcopyrite $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ alloys,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 74, no. 5, pp. 659–664, 2002.
- [28] U. RAU and H.W. SCHOCK, “ $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ Solar Cells,” in *Clean Electricity from Photovoltaics*, Imperial C., vol. 1, pp. 277-345, 2001.
- [29] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield, and R. Noufi, “High efficiency $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cells: processing of novel absorber structures,” *IEEE 1st World Conf. Photovolt. Energy Convers.*, vol. 1, pp. 68–75, 1994.

- [30] S. Schleussner, U. Zimmermann, T. Wätjen, K. Leifer, and M. Edoff, “Effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar-cell absorbers produced by multi-stage coevaporation,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 721–726, 2011.
- [31] T. Klinkert, M. Jubault, F. Donsanti, D. Lincot, and J. F. Guillemoles, “Ga gradients in Cu(In,Ga)Se₂: Formation, characterization, and consequences,” *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 6, no. 1, pp. 1-11, 2014.
- [32] U. Rau and H. W. Schock, “Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 69, no. 2, pp. 131–147, 1999.
- [33] P.P. Choi, O. Cojocaru-Mirédin, R. Wuerz, and D. Raabe, “Comparative atom probe study of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells deposited on soda-lime glass and mild steel substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 12, p. 124513, 2011.
- [34] H. Neumann, W. Hörig, E. Reccius, W. Möller, and G. Kühn, “Temperature dependence of the fundamental absorption edge in CuGaSe₂,” *Solid State Commun.*, vol. 27, no. 4, pp. 449–451, 1978.
- [35] S. B. Zhang, S. Wei, and A. Zunger, “Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 16, pp. 9642–9656, 1998.
- [36] B. Huang, S. Chen, H.-X. Deng, L.-W. Wang, M. A. Contreras, R. Noufi, and Su-Huai Wei, “Origin of Reduced Efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells With High Ga Concentration: Alloy Solubility Versus Intrinsic Defects,” *J. photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 477–482, 2014.
- [37] S. Lany and A. Zunger, “Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells caused by the (V_{Se}-V_{Cu}) vacancy complex,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, 2006.
- [38] J. Pohl, T. Unold, and K. Albe, “Antisite traps and metastable defects in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells studied by screened-exchange hybrid density functional theory,” *Cond. mat. mtrl. Sci*, pp. 1–5, 2012.
- [39] A. Urbaniak and M. Igalson, “Relaxation of light induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ with different Ga content,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2231–2234, 2009.
- [40] S. Lany and A. Zunger, “Light-induced metastability in Cu(In,Ga)Se₂ caused by V_{Se}-

- V_{Cu} complexes,” *Appl. Phys. Lett.*, pp. 1–8, 2005.
- [41] A. Halverson, J. Mattheis, U. Rau, and J. D. Cohen, “Reverse bias induced metastable effects in Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic devices,” *Conf. Rec. 2006 IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conversion, WCPEC-4*, vol. 1, pp. 519–522, 2006.
- [42] D. Przado, M. Igalson, R. Bacewicz, and M. Edoff, “The Influence of Metastabilities on the Luminescence in the Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 112, no. 2, pp. 183–189, 2007.
- [43] J. Yang, H. W. Du, Y. Li, M. Gao, Y. Z. Wan, F. Xu, and Z. Q. Ma, “Structural defects and recombination behavior of excited carriers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” *AIP Adv.*, vol. 6, no. 8, pp. 1–12, 2016.
- [44] Wagner S., Shay J. L., Migliorato P. and Kasper H. M., “CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol 25, pp. 434-435, 1974.
- [45] R. A. Mickelsen and Wen S. Chen, “High photocurrent polycrystalline thin film CdS/CuInSe₂ solar cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, no. 5, pp. 371–373, 1980.
- [46] K. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer and D. Pier, “Single and tandem junction CuInSe₂ cell and module technology,” *Conf record 20th IEEE Photovoltaic Spécialists conf.*, Las Vegas, IEEE Press, Piscataway, pp. 1384–1389, 1988.
- [47] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, M. Allen, A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, and A. M. Hermann, “High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 198, no. 2, pp. 198–200, 1994.
- [48] R. Kamada, Y. Takeshi, A. Shunsuke, H. Atsushi, F. T. Kong, K. Takuya, and S. Hiroki, “New World Record Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin Film Solar Cell Efficiency Beyond 22%,” *IEEE 43rd Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 1287–1291, 2016.
- [49] F. K. U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch, “Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” *Solid State Commun.*, vol. 107, no. 2, pp. 59–63, 1998.
- [50] F. Kessler, D. Herrmann, and M. Powalla, “Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells,” vol. 481, pp. 491–498, 2005.
- [51] D. Rudmann, D. Brémaud, A.F. da Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogg

- and A.N. Tiwari, "Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 481, pp. 55–60, 2005.
- [52] K. Granath, M. Bodega, and L. Stolt, "The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 60, pp. 279–293, 2000.
- [53] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bär, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, and J. D. Denlinger, "Chemical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo/glass interfaces in thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 6119–6122, 2007.
- [54] A. Rockett, K. Granath, S. Asher, M. M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol, V. Kapur, J. S. Britt, T. Gillespie, and C. Marshall, "Na incorporation in Mo and CuInSe from production processes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 59, pp. 255–264, 1999.
- [55] A. Rockett, J. S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M. M. Al Jassim, and F. Hasoon, "Na in selenized Cu(In,Ga)Se₂ on Na-containing and Na-free glasses : distribution , grain structure , and device performances," *Thin Solid Films*, pp. 212–217, 2000.
- [56] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada, "Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se/MoSe/Mo structure," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, pp. 209–215, 2001.
- [57] A. Klein, "Energy band alignment in chalcogenide thin film solar cells from photoelectron spectroscopy," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 13, p. 134201, 2015.
- [58] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, and M. Kitagawa, "Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, pp. 83–88, 2001.
- [59] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hisikawa, and W. Warta, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 27)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, pp. 45–51, 2006.
- [60] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 31)," *Prog. photovoltaics Res. Appl.*, pp. 61–67, 2008.
- [61] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 32)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, pp. 435–440, 2008.
- [62] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, "Solar Cell Efficiency Tables (version 36)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, pp. 346–352, 2010.

- [63] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, “Solar cell efficiency tables (version 37),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, pp. 84–92, 2011.
- [64] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar Cell Efficiency Tables (version 48),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, pp. 905–913, 2016.
- [65] M. A. Green, Y. Hishikawa, A. W. Y. H. Baillie, E. D. Dunlop, and D. H. Levi, “Solar Cell Efficiency Tables (version 51),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, pp. 3–12, 2018.
- [66] T. M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, D. Hariskos, O. Kiowski, R. Wuerz, and M. Powalla, “Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells :,” vol. 5, no. 5, pp.1487–1491, 2015.

2

*Les méthodes de
synthèse des couches
minces et les techniques
de caractérisation*

2

Les méthodes de synthèse des couches minces et les techniques de caractérisation

Sommaire

2.1	<i>Introduction</i>	37
2.2	<i>Procédés d'élaboration des couches minces</i>	39
2.2.1.	<i>Dépôts physiques</i>	41
2.2.1.1	<i>Evaporation</i>	41
2.2.1.2	<i>Pulvérisation</i>	47
2.2.1.3	<i>Ablation laser</i>	50
2.2.1.4	<i>Electrodéposition</i>	51
2.2.1.5	<i>Epitaxie par jets moléculaire</i>	51
2.2.2.	<i>Dépôts chimiques</i>	52
2.2.2.1	<i>Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i>	53
2.2.2.2	<i>MOCVD</i>	54
2.2.2.3	<i>Transport chimique en phase vapeur à court distance (CSVV)</i>	55
2.2.2.4	<i>Sérigraphie</i>	57
2.2.2.5	<i>Sol gel</i>	58
2.3	<i>Techniques de caractérisation</i>	60
2.4	<i>Caractérisation des couches</i>	61
2.4.1	<i>Caractérisation par EDS</i>	61
2.4.2	<i>Caractérisation structurale des couches</i>	61
2.4.2.1	<i>Caractérisation par diffraction de rayons X</i>	61
2.4.2.2	<i>Caractérisation par spectroscopie Raman</i>	64
2.4.3	<i>Caractérisation optique des couches</i>	66
2.4.3.1	<i>Mesure de transmission et de réflexion</i>	66
2.4.3.2	<i>Mesure par photoluminescence (PL)</i>	67
2.5	<i>Conclusion</i>	68
2.6	<i>Bibliographie</i>	68

2.1 Introduction

Ce chapitre est scindé en deux grandes parties qui décrivent les techniques expérimentales utilisées pour préparer et caractériser les échantillons $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS). Dans une première partie, l'élaboration des couches minces est détaillée. Puis dans une seconde partie, les techniques de caractérisation des couches minces sont exposées. La structure des couches est étudiée par : la spectroscopie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), la diffraction aux rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman. Les propriétés optiques sont, quant à elles, obtenues par des mesures de transmission dans la

gamme UV-Vis-Proche infrarouge et par la spectroscopie de photoluminescence PL dans la gamme de température de 20-200 K.

Il existe une multitude de techniques de dépôt des couches minces de CIGS, dont certaines sont coûteuses et d'autres à faible coût. Des critères primordiaux sont indispensables pour déterminer la technique la plus prometteuse pour la fabrication commerciale de modules, de telle sorte que le dépôt soit complété à faible coût tout en maintenant un taux élevé de dépôt ou de traitement avec un rendement et une reproductibilité élevés [1]. L'uniformité sur des grandes surfaces est essentielle pour un rendement élevé. Les considérations relatives au dispositif exigent que la couche de CIGS ait une épaisseur d'au moins 1 μm et que les compositions relatives des constituants soient maintenues dans les limites déterminées par le diagramme de phase. Pour la fabrication de cellules ou de modules solaires, le CIGS est le plus souvent déposé sur un substrat de verre revêtu de molybdène [1].

Dans ce chapitre nous nous focalisons uniquement sur les différentes techniques d'élaboration des couches minces et leur caractérisation. Les méthodes de dépôt les plus prometteuses pour la fabrication commerciale des modules peuvent être divisées en deux approches générales. La première approche est la co-évaporation sous vide dans laquelle tous les constituants, Cu, In, Ga et Se, sont déposés simultanément sur un substrat chauffé entre 400 et 600 °C et la couche de CIGS est formée à partir d'un processus de croissance à une étape. Ceci est généralement obtenu par évaporation thermique à partir de sources élémentaires à des températures supérieures à 1000 °C des éléments Cu, In, Ga et Se. La deuxième approche est un processus en deux étapes qui sépare la distribution des métaux de la réaction pour former des couches de bonne qualité. Les éléments Cu, Ga et In sont déposés préalablement par des méthodes à faible coût et à basse température qui facilitent la composition uniforme. Ensuite, les couches sont recuites dans une atmosphère de Se, entre 400 et 600 °C. L'étape de réaction et de recuit prend souvent plus de temps que la formation de couches par la co-évaporation en raison de la cinétique de diffusion. Un taux de traitement élevé peut être atteint en se déplaçant de manière continue à travers des étapes de processus séquentielles ou avec un processus discontinu par lequel des étapes de dépôt ou de réaction plus longues peuvent être mises en œuvre en manipulant de nombreux substrats en parallèle [1].

2.2 Procédés d'élaboration des couches minces

Il existe plusieurs techniques potentiellement exploitables pour la synthèse des couches minces utilisées dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques. Fondamentalement, les technologies de dépôt en couches minces sont soit purement physiques, telles que les méthodes d'évaporation, soit purement chimiques, telles que les processus chimiques en phase gazeuse et liquide [2]. Le choix de la technique a un impact très important sur les propriétés des couches obtenues comme sur le coût de leur fabrication. Dans ce qui suit, nous allons exposer brièvement les principes de fonctionnement des techniques de déposition physique et chimique sous vide les plus couramment citées dans la littérature. De manière générale, on envisage pour la synthèse de couches minces deux voies : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le dépôt PVD a beaucoup d'avantages par rapport au dépôt CVD. Parmi lesquels, les couches sont plus denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Les méthodes courantes telles la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide permettent la réalisation de structures de grande pureté ainsi qu'une croissance lente favorisant l'épitaxie. Elles présentent aussi l'avantage de pouvoir suivre in-situ la croissance du dépôt et d'effectuer des synthèses sur des substrats non conducteurs.

Une diversité de techniques peuvent être utilisées afin de former des couches minces uniformes, mais seulement certaines d'entre elles ont permis d'obtenir des rendements élevés des cellules solaire à base de CIGS [3].

Généralement les techniques d'élaboration de couches minces se basent sur le même principe qui repose principalement sur trois étapes majeures :

1. Assurer que les molécules ou les atomes sont bien transportés vers le substrat.
2. Produire des espèces ioniques moléculaires ou atomiques appropriées.
3. Former un dépôt solide à travers la condensation de ces espèces sur le substrat tout en assurant une croissance de la couche, directement ou bien via une réaction chimique ou électrochimique.

La classification des méthodes de synthèse des couches minces est présentée sur la figure 2.1.

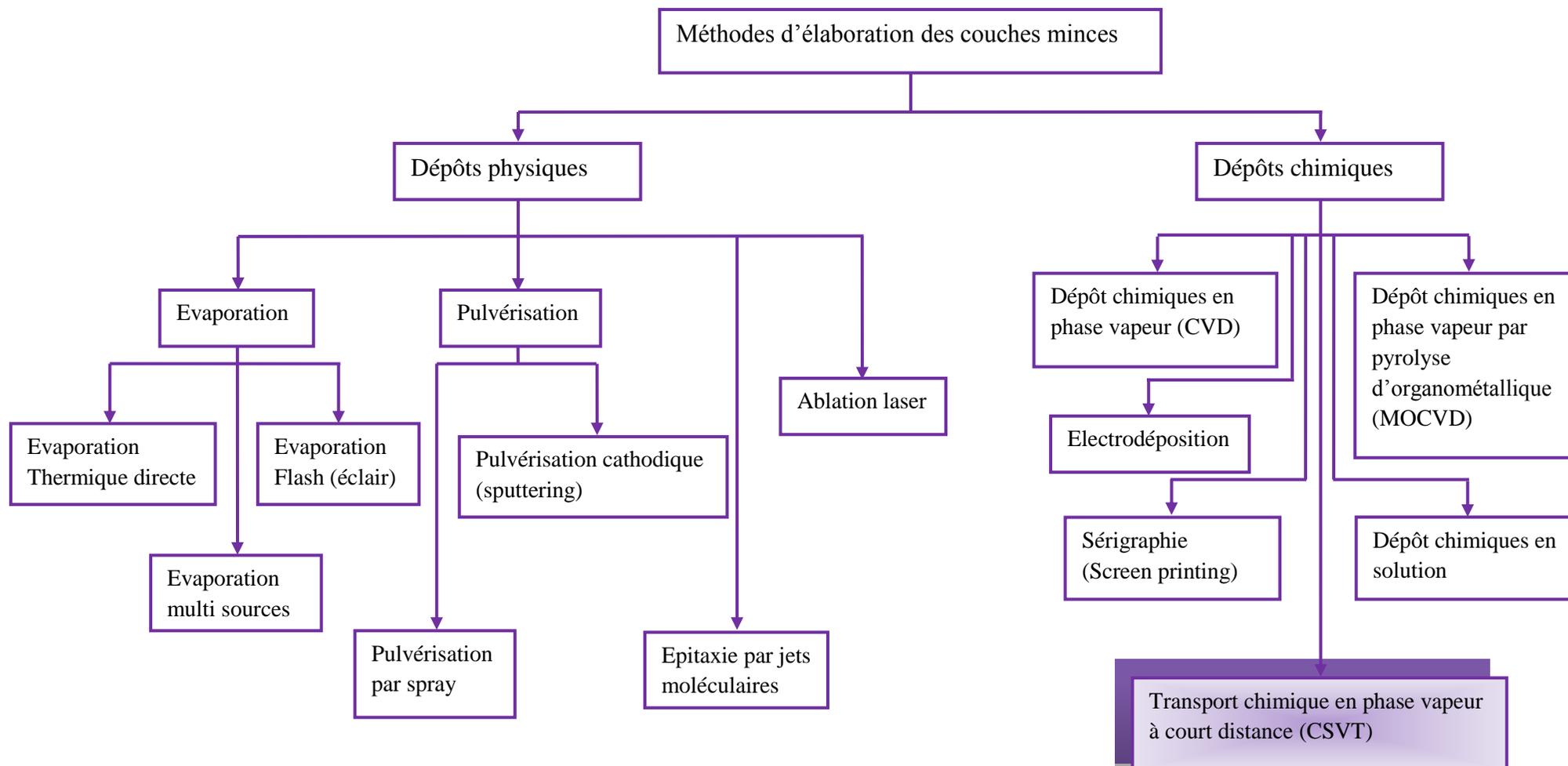


Figure 2.1 : Classification des méthodes générales de dépôt des couches minces

2.2.1 Dépôts physiques

Il existe plusieurs méthodes principales de dépôt physique en phase vapeur. Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche mince, on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ✓ La manière de produire la vapeur ;
- ✓ L'état électrique du substrat ;
- ✓ Les gaz constituant le milieu.

2.2.1.1 Evaporation

A. Evaporation thermique

Le procédé d'évaporation thermique est la technique la plus couramment utilisée pour le dépôt de couches métalliques employées pour les divers contacts électriques. Il a été utilisé pour la première fois pour le dépôt des couches d'aluminium servant comme miroir. Le procédé de dépôt peut se réaliser soit par la co-évaporation où les éléments sont placés séparément, soit par le dépôt séquentiel dont le procédé de dépôt est subdivisé en des étapes bien définies dépendant du composé à déposer et par les exigences expérimentales. Ce procédé consiste simplement à chauffer un matériau à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, d'un faisceau d'électrons intense et énergétique (5 à 10 keV) ou d'un laser par l'intermédiaire de résistances chauffantes que ce soit sous la forme de filaments ou de creusets. La couche obtenue présente une déficience en cuivre avec la présence de plusieurs phases secondaires. C'est plutôt l'évaporation thermique flash qui a rendu possible la croissance des matériaux CIGS par évaporation thermique. En 1980, Hwang et al. [4] ont bien défini les conditions optimales de dépôt lors de l'élaboration de ces matériaux. Ils ont rapporté les paramètres expérimentaux à savoir : la température du creuset, la taille des grains de la poudre du matériau utilisé, le débit d'alimentation du creuset, la température du substrat, la distance source – substrat, etc.

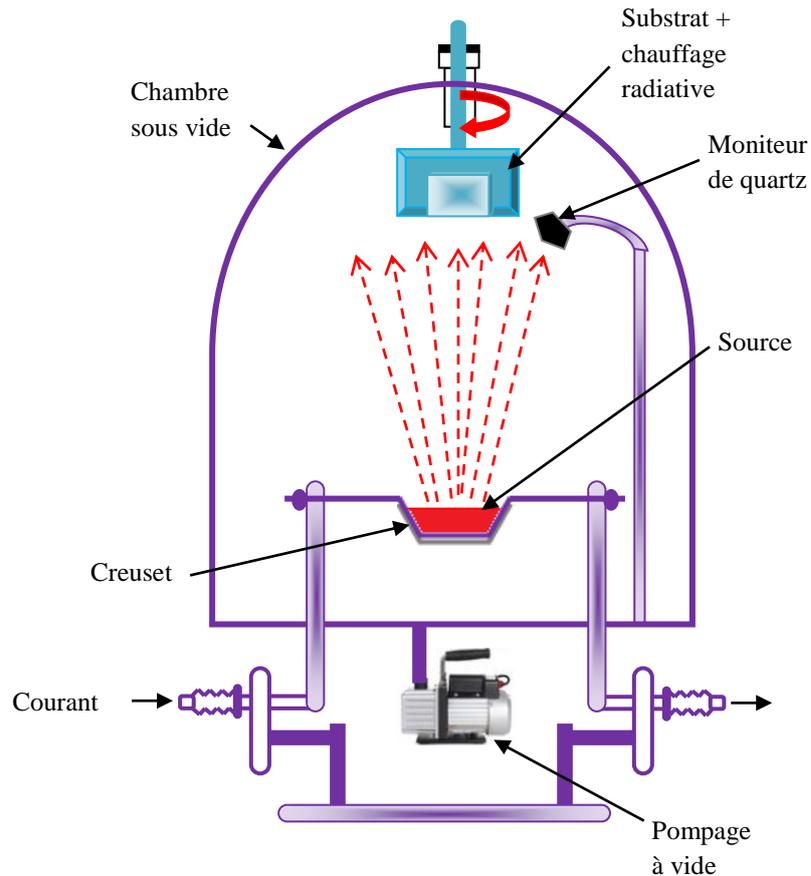


Figure 2.2 : Schéma du système de dépôt des couches minces par évaporation thermique

B. Evaporation multi-sources (Co-évaporation)

Parmi les procédés qui rentrent dans l'élaboration des couches absorbantes CIGS, la co-évaporation est le procédé qui permet actuellement d'atteindre des rendements de conversion les plus élevés en laboratoire [5-7]. Le principe est d'évaporer simultanément sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} Torr) les éléments constituant le CIGS à partir de sources thermiques individuelles, placées sous le substrat dont il est porté à une température de 400 à 600 °C permettant la formation du CIGS. Un excès de Se par rapport aux autres éléments est toujours recommandé afin d'éviter une déficience en sélénium [7].

Le procédé de dépôt de CIGS par la co-évaporation est schématisé sur la figure 2.3 suivante :

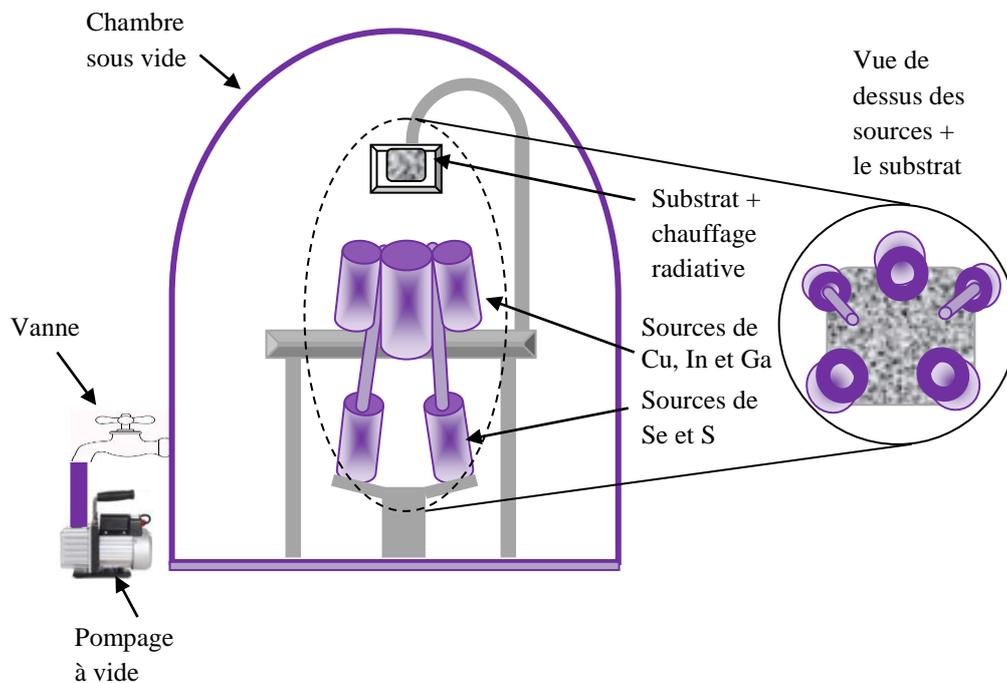


Figure 2.3 : Schéma du système du dépôt des couches minces par évaporation physique multi- sources

La méthode la plus simple pour former le CIGS par la co-évaporation est le processus de croissance en une seule étape. Ce procédé consiste à déposer simultanément les quatre éléments durant tout le dépôt. Ceci est souvent réalisé par évaporation thermique de sources élémentaires des éléments à des températures supérieures à 1000 °C. Le contrôle de la composition est assuré directement en ajustant les vitesses de chaque élément. Dans les années 1980, une seconde approche de co-évaporation du CIGS, dite Boeing, a vu le jour. Dans ce procédé, l'évaporation de CIGS est réalisé en deux phases à une température du substrat élevée (avoisnant 550 °C) et seuls le Cu et le Se sont évaporés. Elle consiste en premier lieu, à déposer les éléments constituant avec une composition riche en cuivre ($[Cu]/([In]+[Ga]) > 1$). Ceci a conduit à la formation d'une phase CIGS stœchiométrique ($[Cu]/([In]+[Ga]) \approx 1$) et d'une phase secondaire $Cu_{2-x}Se$. Cette phase permet la formation de plus gros grains par l'augmentation de l'interdiffusion des éléments évaporés et donc une meilleure cristallisation du CIGS. Il en résulte un matériau avec de plus gros grains que dans un procédé à une seule étape. La phase $Cu_{2-x}Se$ étant conductrice, et elle devient une source de courts-circuits aux joints de grains du CIGS. Par la suite, et dans le but d'éliminer cette phase liquide, les éléments sont évaporés sous un flux de Cu réduit en appauvrissant la couche en cuivre [8].

Plus tard, un troisième procédé plus récent, dit ‘‘trois étapes’’, a permis d’atteindre les records actuels de rendements en laboratoire [9].

La figure 2.4 schématise une chambre de dépôt, dite Alliance Concept EVA450, du CIGS par co-évaporation utilisée par Roger en 2013 [10] afin d’élaborer une couche mince de CIGS sur un substrat métallique. L’équipement est conçu pour pouvoir réaliser des dépôts de CIGS homogènes sur une surface bien déterminée ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) [11]. L’utilisation de la pompe turbo-moléculaire a pour but d’assurer le vide secondaire afin d’évaporer les éléments (vide limite à environ $7 \times 10^{-8} \text{ mbar}$). L’échauffement de l’échantillon est garantie par un four à lampes RTP placé en haut de la chambre et séparé de celle-ci par un hublot. Le contrôle thermique est assuré par un thermocouple placé en contact direct sur le substrat. Dans le but de contrôler l’évaporation, un système de régulation de la source équipe les creusets cylindriques, remplis par Cu, In, Ga et Se (de pureté de 99.999%), par des obturateurs permettant de contrôler précisément l’évaporation de ces éléments. Les températures typiques d’évaporation utilisées par [10] (mesurées par un thermocouple en contact avec le creuset) sont de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le Se $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le Cu, $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l’In et $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le Ga respectivement.

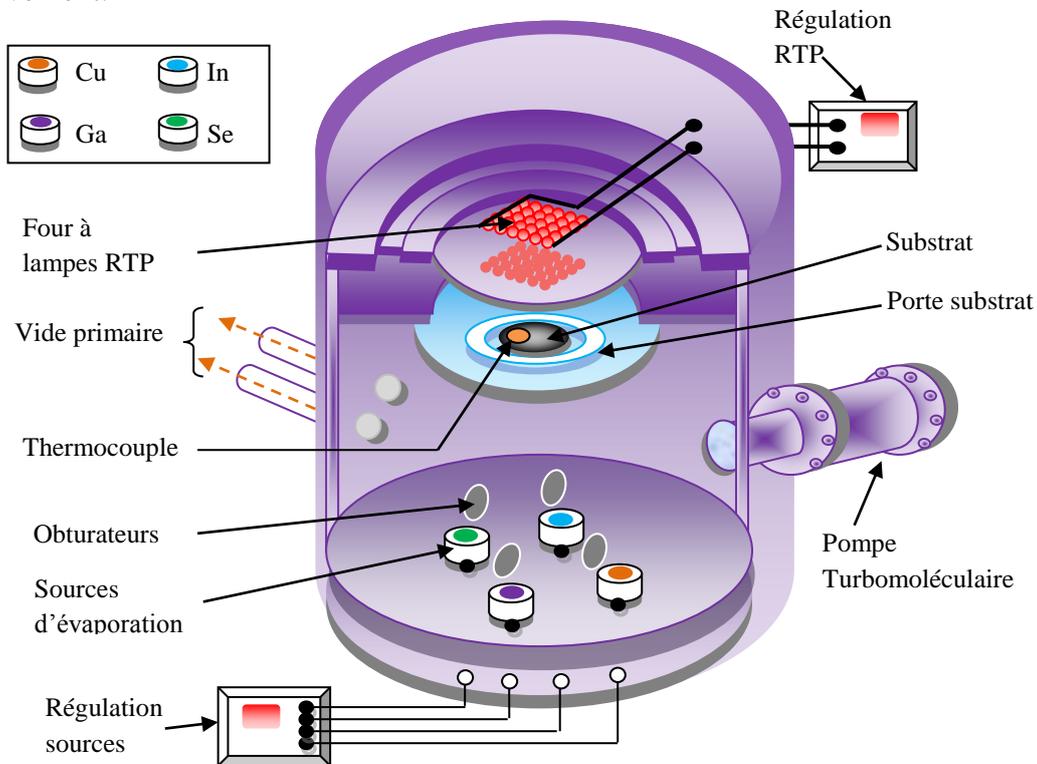


Figure 2.4 : Schéma du système du dépôt des couches minces par évaporation sous vide (Alliance Concept EVA450) utilisée pour le dépôt du CIGS [10].

Le procédé de dépôt de CIGS par la co-évaporation à trois phases est illustré dans le diagramme de la figure 2.5 d'après[5].

1. Dans un premier temps, 80 et 90% de In et Ga respectivement [5,11] sont évaporés sur un substrat de verre chauffé à environ 300 °C en présence d'un excès de sélénium pendant environ 20 mn. Pendant cette phase, la vitesse de dépôt de Se est maintenue autour de 16 Å/s et celui de In+Ga à une valeur d'environ 5 Å/s. A cette température, les métaux (In et Ga) forment une phase liquide en surface du substrat et réagissent avec les vapeurs de Se.
2. Dans la suite, la température du substrat est élevée à 600 °C pendant une durée de 5 mn. L'enrichissement pourrait débuter avec une évaporation progressive du cuivre dans un environnement de Se constant afin d'obtenir des couches presque riches en Cu pendant 20 mn. Pendant cette phase, le taux de dépôt de Cu à une valeur d'environ 4 Å/s.

Des recherches ont révélé que le processus de deuxième étape est suffisant pour faire croître des couches minces de CIGS, mais il donne une surface rugueuse qui peut créer une mauvaise performance de la jonction, donc un processus de troisième étape est adopté pour avoir une surface lisse [11].

3. A la fin de la deuxième phase, la composition chimique de dépôt est généralement riche en cuivre [12] (Cela entraîne un enrichissement progressif en Cu de la couche précurseur et la formation de la phase chalcopyrite CIGS) et que les 10% restants de In et Ga sont nécessaires à évaporer dans un environnement de Se à une vitesse légèrement inférieure à celle utilisée lors de l'étape 1 dont le but d'avoir une composition finale du CIGS pauvre en cuivre (In, Ga et Se sont déposés dans le processus du troisième stade pour annuler l'excès de Cu) afin d'obtenir une surface du CIGS moins rugueuse et un meilleur contrôle de la composition finale. A la fin, la température est réduite à environ 450 °C.

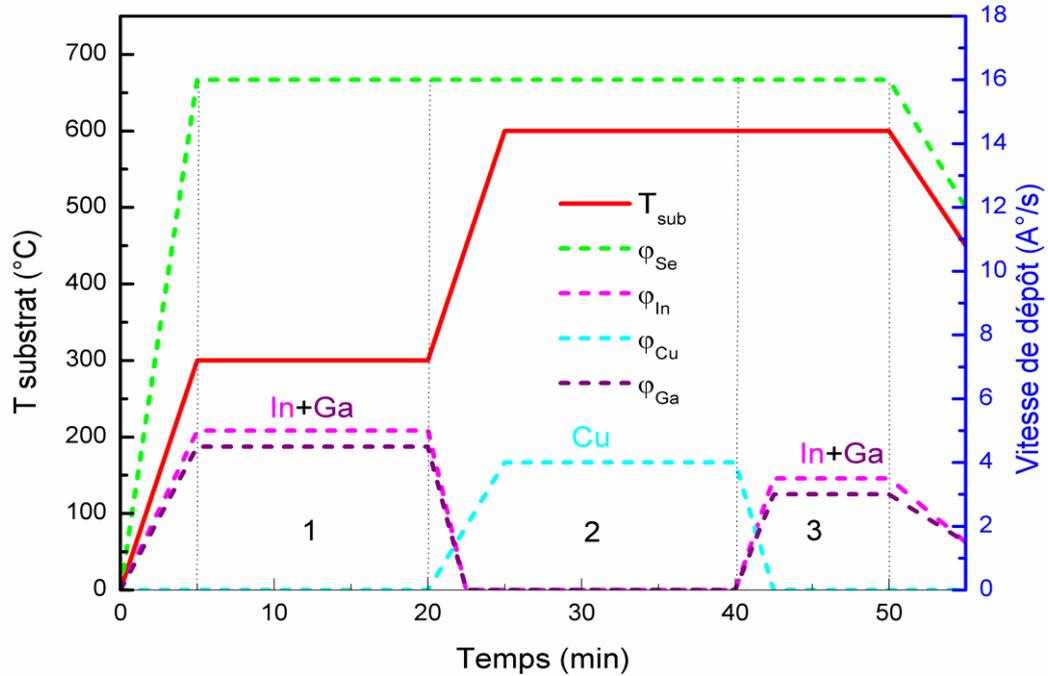


Figure 2.5 : Profile de température de substrat utilisé dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation [5].

C. Evaporation flash

La technique d'évaporation flash est utilisée pour des revêtements de grande surface. La poudre de CIGS est versée en continu à travers un tube en verre à vibration mécanique ou à électromagnétique avec une fréquence typique de 50 Hz dans un creuset en molybdène, qui est chauffé à 1173-1500 °C pour déposer des couches minces de CIGS sur des substrats de verre [11]. Afin de compenser la perte de Se dans les couches, une source supplémentaire de Se est ajoutée au système, comme le montre la figure 2.6. Les couches évaporées par cette technique montrent une composition pauvre en Cu. La température du bac appropriée est de 1400 °C et la vitesse de dépôt est de 1 nm/s. La composition en Se est toujours inférieure à 50% dans les couches élaborées [11].

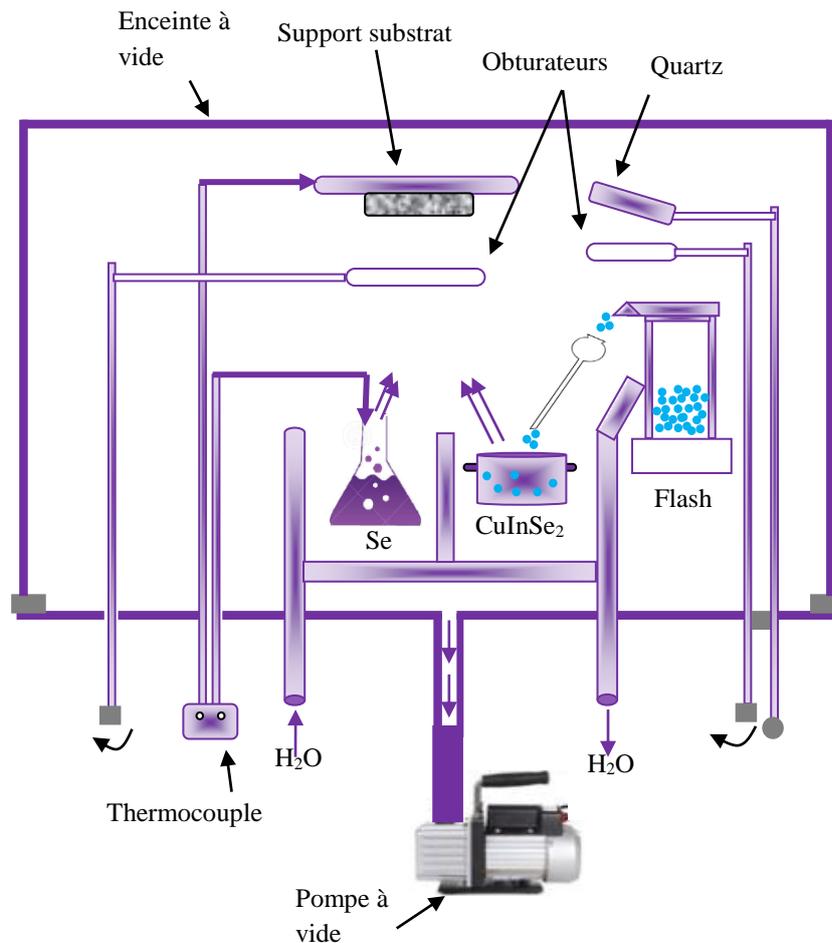


Figure 2.6 : Schéma de principe de la technique de dépôt des couches minces par évaporation Flash

2.2.1.2 Pulvérisation

A. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt sous vide faisant partie de la famille des procédés de dépôt par voie physique. Le principe de dépôt de ce procédé repose sur le phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (appelé cible). Ce procédé s'appuie sur la création d'un plasma froid entre deux électrodes placées dans une atmosphère raréfiée à base d'un gaz généralement neutre tel que l'argon. Mise en évidence par Grove en 1852, cette méthode consiste à bombarder une cible (constituée du matériau à déposer) servant de cathode avec des ions en argon d'énergie suffisante pour lui arracher ses atomes (figure 2.7). Sous l'effet de différence de potentiel entre le potentiel du plasma et le potentiel appliqué à la cathode, les ions Ar^+ présents dans le plasma sont attirés vers la

cathode polarisée négativement sur laquelle est montée la cible de pulvérisation [13]. Des atomes de la cible sont alors éjectés en général sous forme de particules neutres et diffusent dans toute l'enceinte sous vide et vont se condenser sur toute la surface du substrat et participe alors à la croissance de la couche [14]. L'usage de cibles isolantes oblige l'emploi d'une polarisation alternative afin d'éviter que les cibles ne se chargent sous l'effet du bombardement. Un courant de polarisation modulé à une fréquence radio (RF) de 13,56 MHz pallie ce problème d'accumulation de charge [13].

L'avantage de la pulvérisation cathodique est que la température de la chambre est relativement basse par rapport à d'autres techniques et que le dépôt peut facilement être contrôlé par le courant du plasma. La qualité des couches dépend de plusieurs paramètres : la pression dans l'enceinte, l'énergie des espèces présentes dans le plasma, les gaz employés [14].

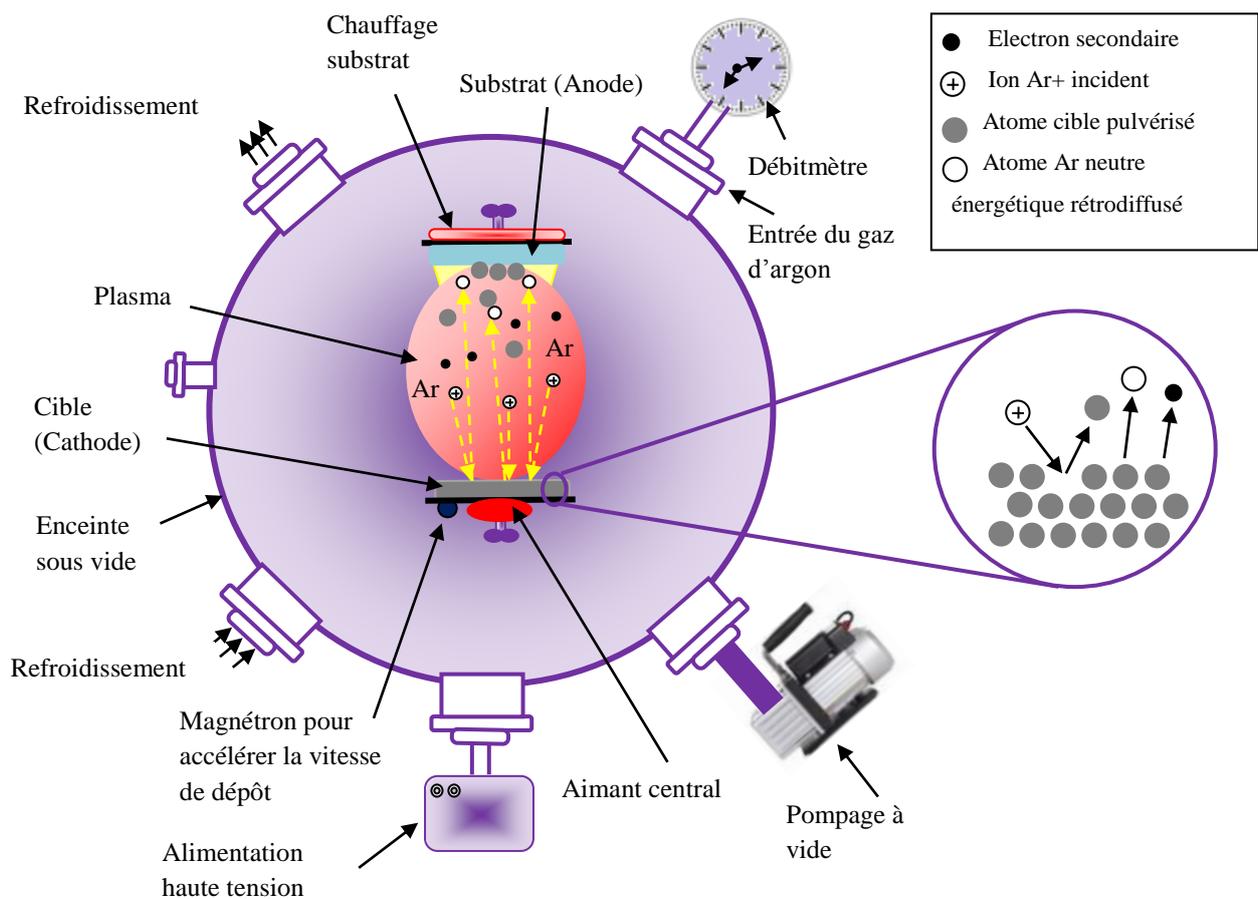


Figure 2.7 : Schéma de principe de la technique de dépôt des couches minces par pulvérisation cathodique.

B. Pulvérisation par spray

Le principe de la technique spray, dite aussi “pulvérisation chimique réactive”, est basé sur la pulvérisation à l’aide d’un atomiseur, d’une solution chimique, qui contient les précurseurs du matériau à déposer, en fine gouttelettes sur un substrat chauffé. Cette technique consiste à préparer les couches CuInSe₂ ou CIGS à partir de solutions acides aqueuses ou des solutions aqueuses éthanoïques CuCl₂, InCl₃, GaCl₃. Les couches préalablement préparées sont ensuite pulvérisées sur un substrat préchauffé à une température constante de 350 à 400 °C. Ce procédé est suivi par un recuit réalisé sous des températures allant de 450 °C à 500 °C dans divers environnements tels que le H₂, H₂Se etc.

Le schéma synoptique de l’équipement de la technique spray est représenté sur la figure 2.8.

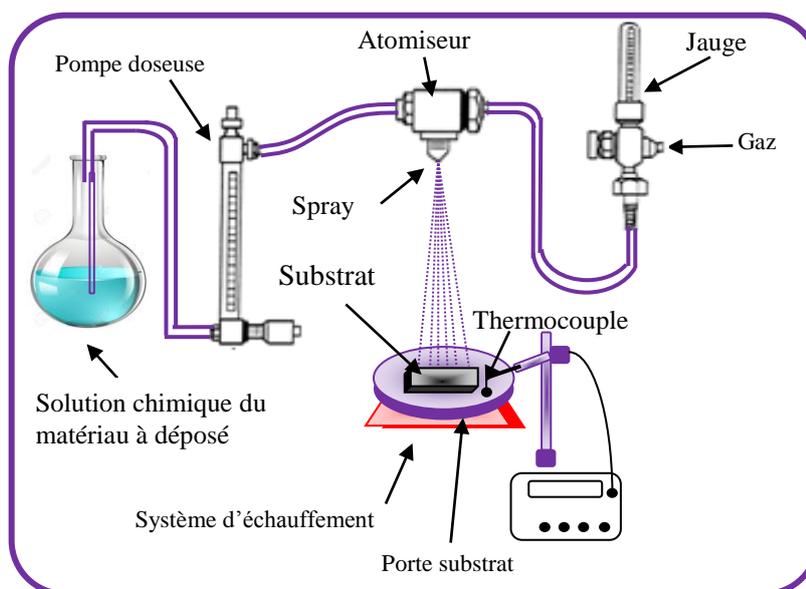


Figure 2.8 : Schéma de principe de la technique de dépôt des couches minces par pulvérisation par spray.

Malgré des résultats prometteurs, la pulvérisation par spray reste une technique qui donne des rendements très bas relativement aux autres techniques.

2.2.1.3 Ablation laser

L'ablation laser est une technique faisant partie de la gamme des méthodes de dépôt physique de couches minces, telles l'évaporation, la pulvérisation cathodique. Le principe de fonctionnement de ce procédé s'appuie sur la focalisation d'un faisceau laser pulsé sur une cible constituée du matériau à déposer (figure 2.9). L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible, par pulvérisation, évaporation. Cette matière peut ainsi ensuite se déposer sur un substrat placé en face de la tâche laser. Dans ce procédé, la voie d'ablation de la matière (plasma, vapeur, etc.) est basée sur plusieurs facteurs, parmi eux : les conditions d'interaction, fluence (énergie de l'impulsion par unité de surface), durée d'impulsion, longueur d'onde en modifiant les conditions d'absorption de l'énergie laser par la cible.

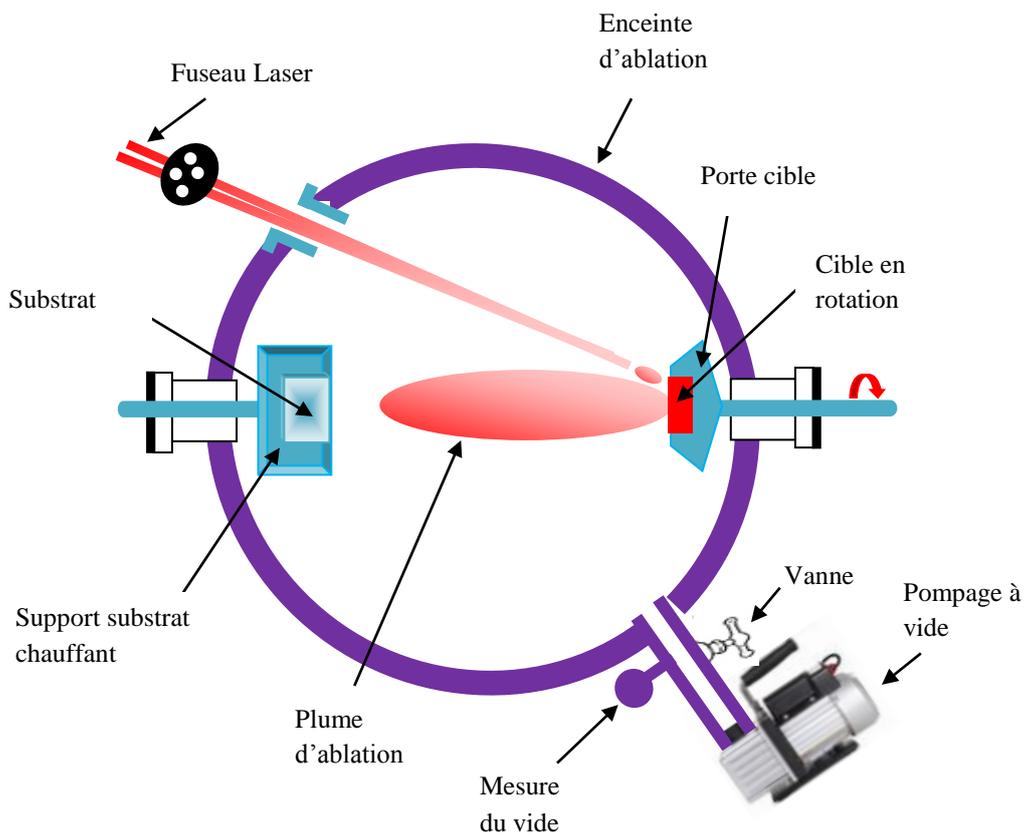


Figure 2.9 : Schéma de principe de la technique du dépôt des couches minces par ablation laser

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques qui sont plus facile à utiliser telle que la pulvérisation cathodique que nous avons présentée précédemment.

2.2.1.4 Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) (ou MBE : Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer un ou plusieurs jets thermiques d'atomes ou de molécules vers un substrat, maintenu à haute température et sous ultravide préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructures de plusieurs cm^2 à des vitesses de l'ordre d'une monocouche atomique par seconde. Réalisée sous ultravide de l'ordre de 10^{-10} Torr, cette méthode permet d'obtenir des couches minces de haute pureté et d'excellente qualité cristalline à des températures de substrat relativement basses. Les flux atomiques des sources à évaporer sont dirigés simultanément de façon symétrique vers le substrat où ils se condensent. La figure 2.10 schématise le principe de l'EJM.

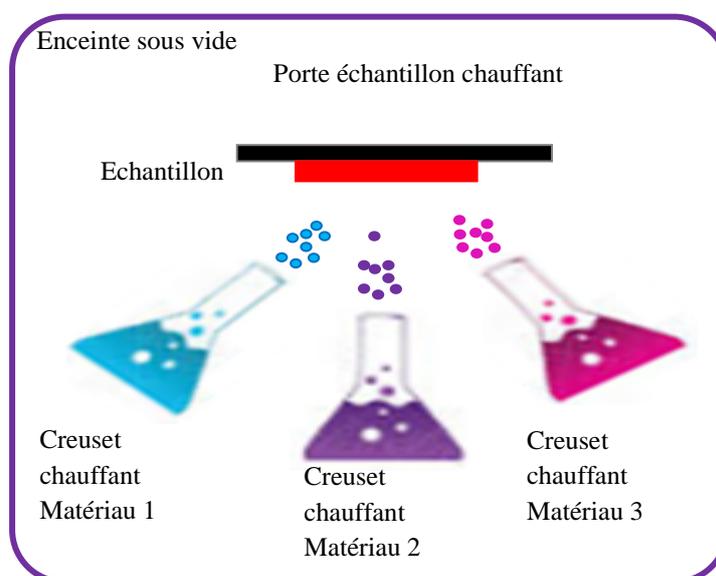


Figure 2.10 : Schéma de principe de la technique d'épitaxie par jet moléculaire.

2.2.2 Dépôts chimiques

Contrairement au mode de dépôt physique en phase vapeur PVD, le mode CVD n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. Les couches minces élaborées par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur sont obtenues par des réactions chimiques

entre les précurseurs gazeux en phase vapeur et le substrat. Les principales techniques de ce mode de dépôt se différencient par le milieu dans lequel s'effectue le dépôt (gazeux ou humide) ainsi que par les conditions expérimentales de dépositions [15].

2.2.2.1 *Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)*

Le dépôt chimique en phase vapeur est un processus de synthèse dans lequel les constituants chimiques réagissent en phase vapeur et se décomposent à proximité ou sur un substrat chauffé pour former un dépôt solide [2,16]. Le mode CVD est devenu une technologie de dépôt importante dans plusieurs domaines industriels. Cette technique permet de déposer des couches minces avec une vitesse de dépôt élevée et surtout, sur des substrats de forme géométrique compliquée, et par l'ajustement des paramètres expérimentaux de dépôt. On peut contrôler la stœchiométrie et la structure cristalline de couches réalisées.

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont :

- ✓ La nature et la température du substrat,
- ✓ La composition chimique des produits de départ,
- ✓ Le ou les flux de gaz,
- ✓ La pression totale et la géométrie de la chambre de réaction.

Ce procédé permet d'obtenir des couches cristallisées sans avoir recours à un recuit avec des compositions uniformes et des épaisseurs très variables aussi bien sur des substrats isolants que sur des substrats conducteurs possédant en plus une excellente adhérence.

En revanche, Il existe toutefois des limitations à l'emploi de la CVD à cause des principales faiblesses associées à ce procédé, à savoir :

- ✓ La déformation du substrat due au gradient thermique,
- ✓ La diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé,
- ✓ L'obtention des couches contaminées par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée,
- ✓ Le substrat et le matériau déposé doivent avoir des coefficients de dilatation thermique très voisins pour éviter des contraintes destructives au moment du refroidissement.

2.2.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométallique (MOCVD)

Dans la plupart des procédés CVD, on utilise des précurseurs organométalliques, qui se décomposent en général à des températures assez faibles par rapport aux précurseurs classiques. On parle donc de dépôt par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). C'est l'une des voies chimiques pour la préparation du Cu(In,Ga)Se_2 . Cette technique a pris une grande importance technologique dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques et électroniques à grande vitesse. Cependant, un travail considérable est actuellement en cours pour rendre la MOCVD également utile pour la fabrication de ces dispositifs et pour améliorer la qualité des matériaux pouvant être élaborés par la MOCVD. Ces efforts ont conduit à des grandes améliorations dans la conception et la construction des équipements MOCVD.

Cette technique fait appel à des composés organométalliques qui sont généralement des liquides clairs ou occasionnellement des solides blancs autour de la température ambiante. Ils sont souvent pyrophoriques ou hautement inflammables et ont des pressions de vapeur relativement élevées comprises entre 0,5 et 100 Torr autour de la température ambiante [17].

Le principal avantage qu'elle présente c'est qu'elle ne requière pas de hautes températures pour le dépôt des couches minces comparées à la technique de la co-évaporation.

En revanche, ce procédé de dépôt présente des inconvénients tels que :

- ✓ La toxicité liée aux produits utilisés,
- ✓ Les organométalliques sont très inflammables au contact de l'air,
- ✓ La contamination éventuelle par des atomes de carbone ou d'oxygène lors de la décomposition des organométalliques à des températures de pyrolyse élevées.

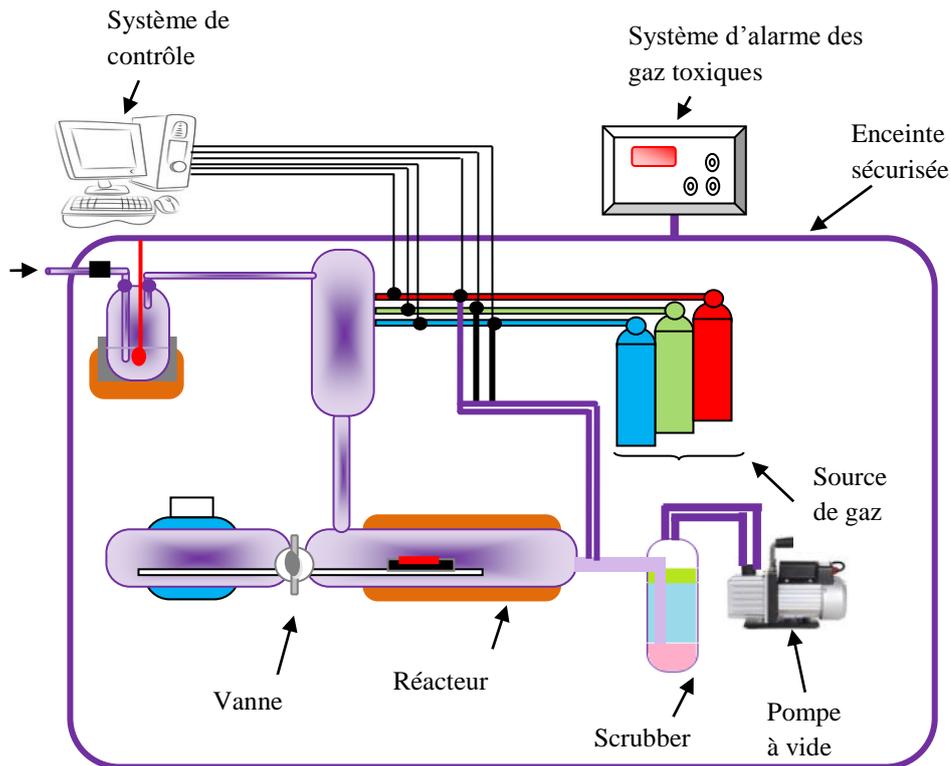


Figure 2.11 : Schéma de principe de la technique de dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD).

2.2.2.3 Transport chimique en phase vapeur à court distance (CSVV)

Parmi les différents procédés d'élaboration du CIGS, la CSVV est le procédé qui permet actuellement d'obtenir les meilleurs rendements de conversion en laboratoire. Cette technique a été mise en évidence en 1985 par Chu *et al.* [18] sur le CuInSe_2 , puis en 1998 sur le CuGaSe_2 par Jäger-Waldau *et al.* [19] ainsi que depuis 1990 à ce jour par Massé *et al.* [20-25] sur Cu(In,Ga)(S,Se)_2 .

Elle s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Ainsi, pour réaliser nos dépôts de couches minces, nous avons retenu cette voie qui présente en effet plusieurs avantages conséquents vis à vis des techniques d'élaboration sous vide. Comme notre travail porte sur l'élaboration des couches minces par la technique CSVV, cette dernière sera présentée avec plus de détail dans le chapitre suivant en justifiant le contexte et la motivation du choix portant sur cette technique. Dans ce but nous tenterons dans le chapitre suivant de mieux comprendre le fonctionnement de ce procédé pour déposer des absorbeurs de CIGS en couche mince.

2.2.2.4 Electrodeposition

L'électrodeposition est une technique de dépôt en phase liquide des métaux, des semiconducteurs et aussi des couches minces d'oxydes transparents conducteurs (OTC). Elle peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu, etc.), mais de manière courante, il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. Cette technique repose sur l'élaboration du matériau à partir de bains électrolytiques contenant les éléments simples sous forme de sels. [11,26,27].

Les principes théoriques des phénomènes d'électrodeposition ont été mis en évidence en 1897 par Nernst, puis par Kremann en 1914 et Foster en 1915 [28]. La première tentative d'électrodeposition a été faite par Bhattacharya [29] afin de déposer des couches de CuInSe_2 . Par la suite, plusieurs tentatives ont été effectuées pour déposer des couches de CuInSe_2 à partir de solutions aqueuses contenant des précurseurs de cuivre, d'indium et de sélénium sans et avec des agents complexant. Une seconde approche est la salinisation des couches d'alliage Cu-In déposé par voie électrolytique soit par des méthodes en solution soit par recuit sous H_2Se . Par la suite, Lincot et al. ont étendu cette méthode à la croissance de matériaux quaternaires $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [27].

L'électrodeposition présente les avantages suivants :

- ✓ La possibilité de déposition des couches sur des substrats de grande surface et de forme géométrique compliquée,
- ✓ La simplicité de ses équipements,
- ✓ Le dépôt des couches à des températures considérablement inférieures par rapport à d'autres techniques,
- ✓ La non nécessité du vide et la réduction de dégagement des gaz nocifs.

Ces avantages font de l'électrodeposition, une technique non coûteuse.

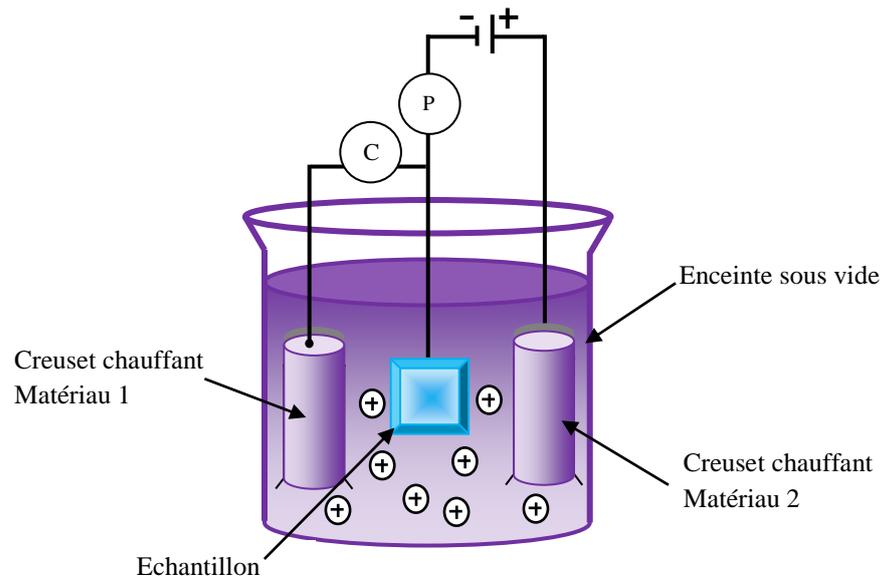
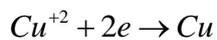


Figure 2.12 : Schéma de principe de la technique électrodéposition

L'électrodéposition des éléments ternaires est très difficile à cause de la différence du potentiel d'équilibre (de dépôt) de chaque élément. Pour le CuInSe_2 les réactions électrochimiques de déposition individuelle des éléments sont données par les équations de Nernst :

✓ Le cuivre



$$E = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Cu}}} \right)$$

✓ L'indium



$$E = E_{\text{In}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{a_{\text{In}^{+3}}}{a_{\text{In}}} \right)$$

✓ Le sélénium



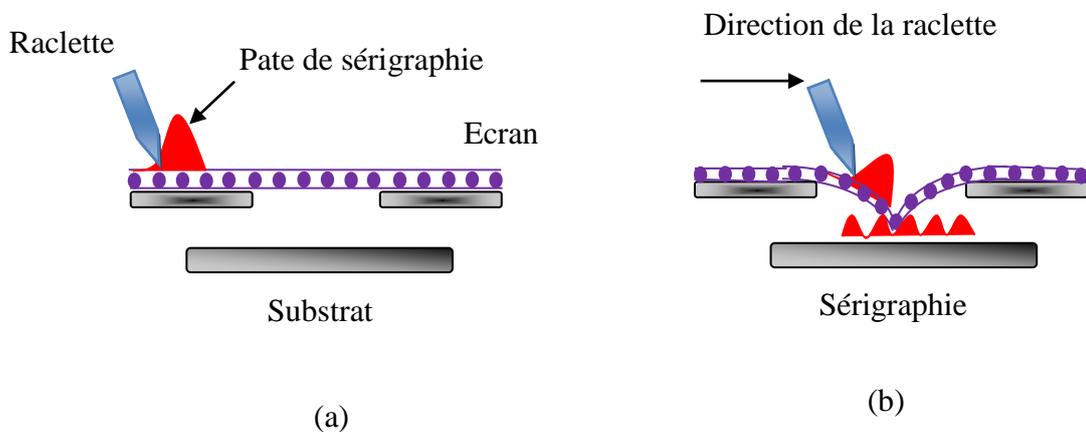
$$E = E_{\text{Se}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{\text{HSeO}_2^+}}{a_{\text{Se}}} \right) + \frac{3RT}{4F} \ln \text{Cu}_{\text{H}^+}$$

Avec E le potentiel d'équilibre de l'électrode, $a_{Cu^{+2}}$, $a_{In^{+3}}$ et $a_{HSeO_2^+}$ sont les activités des ions dans la solution. a_{Cu} , a_{In} et a_{Se} sont les activités des atomes Cu, In et Se dans l'électrodépôt et F est la constante de Faraday.

2.2.2.5 Sérigraphie

La sérigraphie consiste à faire passer une encre (ou pâte) à travers un écran ou pochoir placé sur la plaquette. L'encre se dépose ainsi sur le substrat en reproduisant le motif de l'écran. Le principe de la méthode consiste à faire une pâte à partir du matériau réduit en poudre et d'agents de liaison organiques volatils. Cette pâte est sérigraphiée sur le substrat. Les pâtes de sérigraphie sont constituées de particules de métaux actifs (de 1 à 10 μm de diamètre), de fritte de verre, de solvants et de liants organiques. La cohésion entre les différents éléments est assurée par les liants organiques. On ajoute dans la pâte des solvants ou des agents de recristallisation tels que le CuCl_2 ou le Se. Le rôle de ces solvants est de fluidiser le mélange afin de faciliter la sérigraphie et améliorent la coalescence des grains. Les processus de transport invoqués sont soit la dissolution du matériau dans la phase liquide formée par ces additifs, soit la formation de phases gazeuses. Après chaque dépôt, les solvants organiques sont évaporés (séchée vers 50 à 100 $^\circ\text{C}$) par passage des plaques dans une étuve entre 500 et 1000 $^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes. L'épaisseur des couches obtenues ne peut être inférieure à 20 μm à cause des contraintes inhérentes à la méthode. Cette méthode est peu adaptée aux matériaux CIGS.

Le principe de la sérigraphie est illustré sur la figure 2.13 [30]



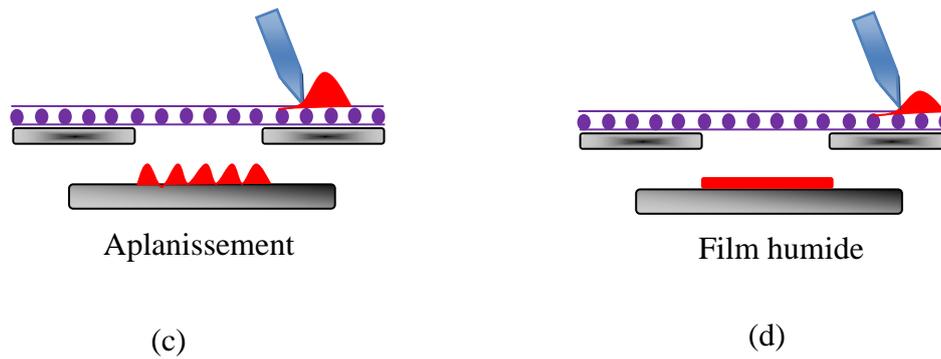


Figure 2.13 : Etapes de la technique de dépôt des couches minces par sérigraphie [30].

2.2.2.6 Sol-gel

Ce procédé est l'une des voies chimiques pour la préparation des couches minces du CIGS. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs chimiques en phase liquide, est transformée en matière séchée, amorphe par évacuation des solvants ou par une simple évaporation sous pression atmosphérique.

On doit disposer d'une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se constituer le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le "SOL+GEL" mis en rotation par une tournette.

Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donne naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. Cette technique conduit généralement à la formation de dépôts proches de la stœchiométrie. L'un des problèmes non encore surmonté est la bonne adhésion des couches sur le substrat. La solution adéquate pour le CIGS n'est pas encore connue. Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

Toutefois, cette technique présente certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

2.3 Techniques de caractérisation

Cette section détaille les diverses techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des couches déposés dans cette thèse. Pour caractériser nos couches minces du CIGS, diverses caractérisations ont été effectuées à l'aide de: La Spectroscopie par Dispersion d'énergie (EDS) afin d'avoir une idée sur la stœchiométrie et la pureté des couches minces déposées, la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes, la spectroscopie Raman qui se révèle un outil indispensable pour la détermination de certaines phases, complémentaire de l'étude par diffraction de rayons X, la transmission (T) et la réflexion (R) dans le but de déterminer le gap optique de nos échantillons, et enfin la spectroscopie de photoluminescence pour l'étude des propriétés optiques et l'analyse quantitative des spectres. Ces analyses ont été effectuées au sein du laboratoire de l'université de technologie de Warsaw en Pologne.

Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons sont présentées dans le diagramme de la figure 2.14 suivante :

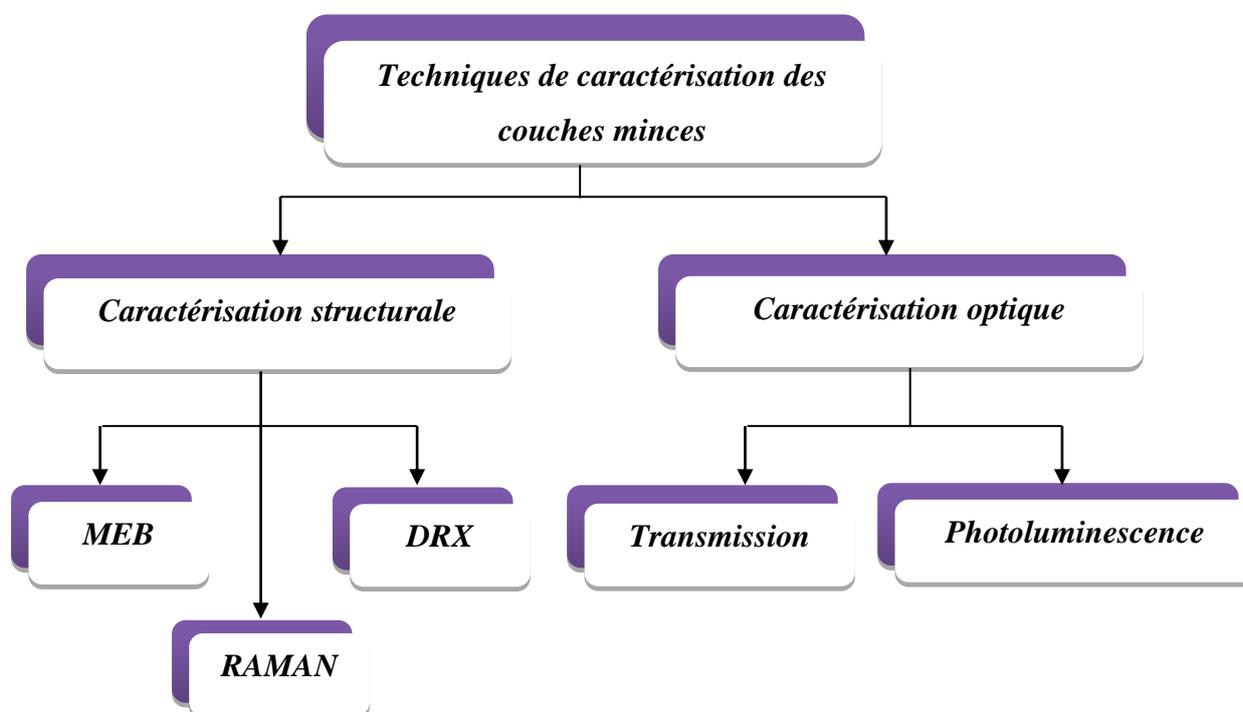


Figure 2.14 : Techniques de caractérisation des couches minces

2.4 Caractérisation des couches

2.4.1 Caractérisation par EDS

Cette technique semi-quantitative permet d'identifier les proportions de chaque élément présent dans la couche. Une analyse compositionnelle par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) a été faite afin d'avoir une idée sur la stœchiométrie et la pureté des couches minces déposées par CSVT. Il s'agit d'une sélection de rayons X détectés en fonction de leurs énergies respectives et qui sont réémis par l'échantillon lors de l'interaction entre ce dernier et le faisceau d'électrons primaires. Par considération de l'intensité de chaque groupe de rayons sélectionné et de la connaissance des éléments chimiques possible (soupçon) d'exister, l'analyse chimique quantitative est ainsi possible. L'identification des éléments s'effectue par identification des raies d'émissions des séries K, L et M dont les intensités respectives sont tabulées en fonction de l'énergie de bombardement utilisée.

Le microscope électronique à balayage utilisé pour nos analyses est de type JEOL-JSM 5310 fonctionnant à une tension d'accélération de 15 kV et équipé d'un système analytique de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) [27].

Le microscope électronique permet également une analyse élémentaire quantitative de l'échantillon, par l'intermédiaire de l'analyse des rayons X émis sous l'effet du faisceau électronique incident. L'émission de ces rayons X provient du volume d'interaction électron-échantillon appelé poire de diffusion dont dépendent essentiellement l'énergie des électrons incidents et la densité des matériaux constituant l'échantillon.

2.4.2 Caractérisation structurale des couches

2.4.2.1 Caractérisation par diffraction de rayons X

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre θ (X'PERT PANalytical Philips) Bragg-Brentano système dans la gamme 10 à 120° avec un pas de 0.01°. La radiation X utilisée est la raie $K\alpha$ et qui a été générée par une anticathode de cuivre ($CuK\alpha$) de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 20 kV et un courant de 40 mA.

Le schéma de l'appareillage utilisé est présenté dans la figure 2.15.

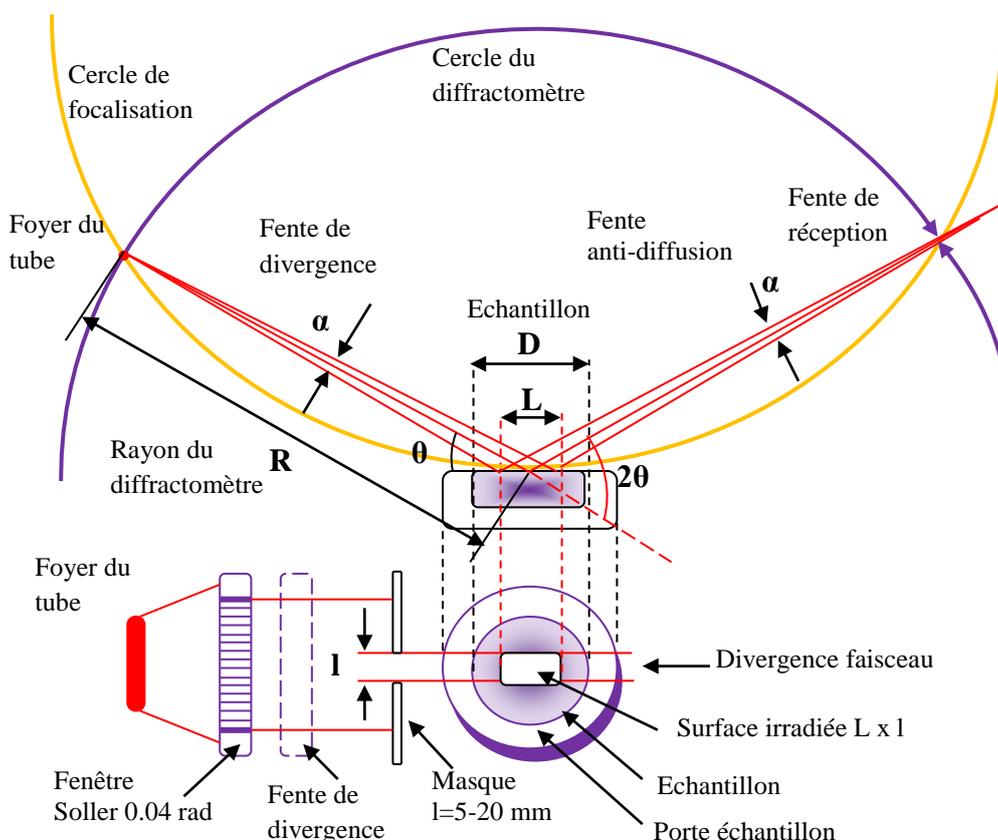


Figure 2.15 : Schéma de principe de l'appareillage utilisé

A. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un rayon X, ce rayon est diffracté dans toutes les directions. La loi de Bragg prévoit la direction de diffraction en fonction de la distance interréticulaire des différentes familles de plan d_{hkl} qui sépare deux plans cristallographiques (Figure 2. 16). Cette distance interréticulaire s'appuie sur la loi de Bragg suivante qui, à une distance inter-réticulaire d_{hkl} , associe un angle de diffraction de Bragg.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.1)$$

Où θ est l'angle d'incidence des rayons X diffractés par les plans cristallins avec la surface du matériau étudié, λ est leur longueur d'onde du faisceau de rayons X. d est la distance interréticulaire et n est l'ordre de diffraction.

La DRX permet de connaître l'orientation cristalline préférentielle des couches minces en comparant les intensités des pics de diffraction correspondant aux différentes orientations (plans parallèles à la surface).

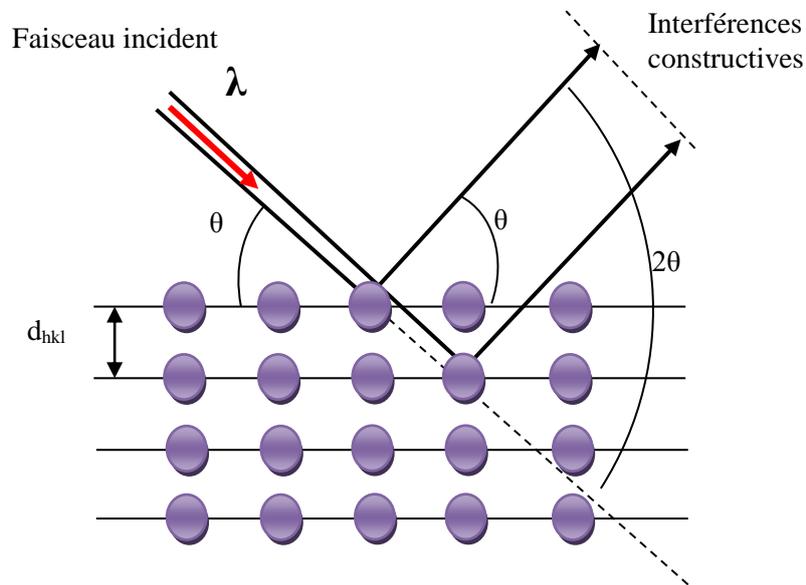


Figure 2.16 : Géométrie de la diffraction des rayons X.

B. Détermination de la taille des grains

L'estimation de la taille des grains (cristallites) G à partir du diffractogramme RX a été faite en utilisant la méthode classique de Scherrer [31]:

$$G = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

Où k est le facteur de forme de cristallite sans dimension, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur totale à la mi-hauteur (FWHM) et θ est l'angle de Bragg. La valeur la plus courante pour k est d'environ 0,94 [31,32].

Pour le système quadratique ($a=b \neq c$) dans lequel les composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ cristallisent, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.3)$$

2.4.2.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

Le phénomène de diffusion inélastique de la lumière a été postulé pour la première fois par Smekal en 1923 et observé pour la première fois expérimentalement en 1928 par Raman et Krishnan [33]. Depuis lors, le phénomène a été appelé “spectroscopie Raman”.

A. *Mode opératoire*

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations et les rotations moléculaires à travers l’excitation optique du matériau, qui peut être solide ou liquide, par un faisceau de lumière monochromatique. Elle est utilisée pour la détermination de la structure moléculaire ainsi que pour l’identification des phases des systèmes amorphes et cristallins. C’est une technique non destructive qui ne nécessite aucune préparation de l’échantillon et elle concerne tous les états physiques de l’échantillon (solide, liquide, gaz).

A température ambiante, la plupart des molécules, mais pas toutes, sont présentes dans le niveau vibratoire d’énergie le plus faible. Les états virtuels n’étant pas des états réels de la molécule, mais créés lorsque le laser interagit avec les électrons et provoque une polarisation. L’énergie de ces états est déterminée par la fréquence de la source lumineuse utilisée. Le processus de Rayleigh sera le processus le plus intense car la plupart des photons se dispersent de cette manière. Cela n’implique aucun changement d’énergie et, par conséquent, la lumière retourne au même état énergétique. Le processus de diffusion Raman à partir de l’état vibratoire de la masse m conduit à une absorption d’énergie par la molécule vers un état vibratoire excité par une énergie supérieure n , produisant des radiations Stokes ou anti-Stokes respectivement [33]. Elle nous donne des informations sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Le principe de la spectroscopie Raman peut être schématisé de la manière suivante (figure 2.17).

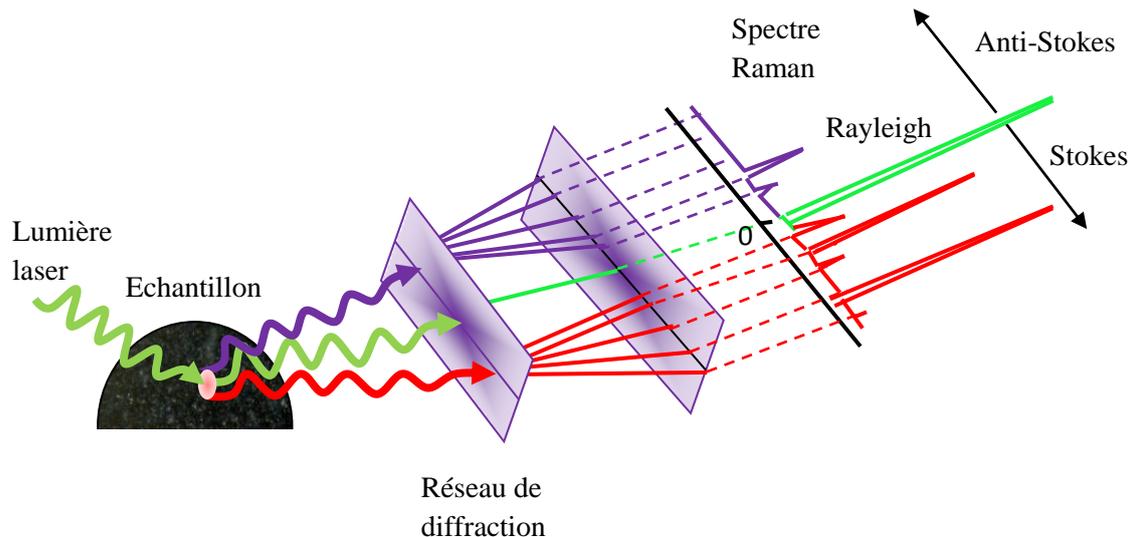


Figure 2.17 : Principe de la spectroscopie Raman.

Les processus de base qui se produisent pour une vibration sont montrés dans la figure 2.18 [33] et peuvent être divisés en deux processus.

1. Diffusion de Rayleigh : Ce processus de diffusion se produit sans changement de fréquence. Il est considéré comme une diffusion élastique.
2. Diffusion de Raman : Ce processus de diffusion se fait avec un changement de fréquence ($\nu_1 < \nu_0$ ou $\nu_2 > \nu_0$) correspondant respectivement aux raies Raman Stokes et anti-Stokes est considéré comme une diffusion inélastique.

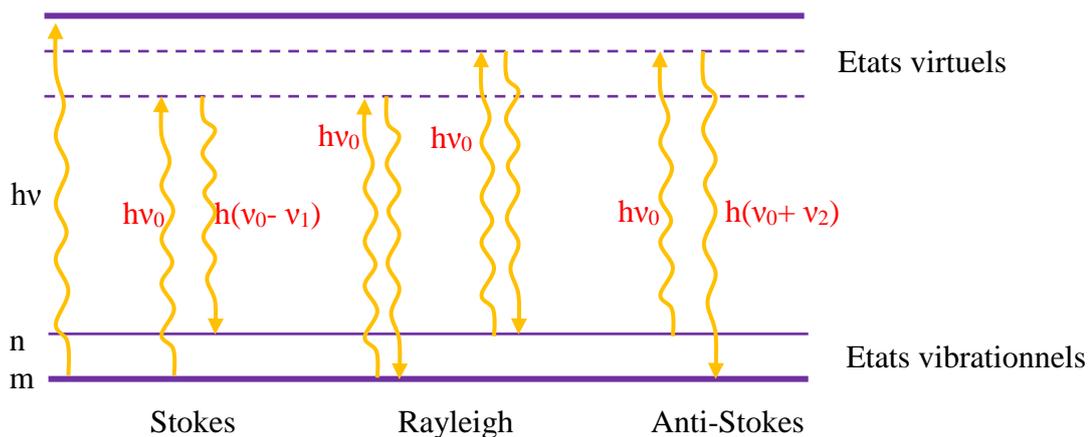


Figure 2.18 : Diagramme des processus de diffusion Rayleigh et Raman. L'état vibratoire d'énergie le plus bas m est indiqué au pied avec des états d'énergie croissante au-dessus. L'énergie basse (flèches vers le haut) et l'énergie dispersée (flèches vers le bas) ont des énergies beaucoup plus grandes que l'énergie d'une vibration.

L'intérêt de cette technique est de compléter les insuffisances de la diffraction des rayons X, notamment la détection des phases secondaires ou amorphes. Les mesures ont été effectuées par un spectromètre Raman de type RENISHAW dans le microscope Via Raman. L'excitation a été réalisée par un laser Ar⁺ de 633 nm.

2.4.3 Caractérisation optique des couches

2.4.3.1 Mesure de transmission et de réflexion

Les propriétés optiques sont caractérisées par l'indice de réfraction des couches et la valeur de l'énergie de la bande interdite (gap). Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, le CIGS présente des propriétés optiques intéressantes, à savoir un coefficient d'absorption élevé et gap adapté pour la conversion photovoltaïque.

A. Détermination du coefficient d'absorption α

A partir du spectre de transmission on peut calculer le coefficient d'absorption α . Le coefficient d'absorption α (cm⁻¹) est défini comme suit :

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (2.4)$$

Où T est le coefficient de transmission, R est le coefficient de réflexion et d l'épaisseur de l'échantillon.

B. Détermination du gap

Dans le domaine du visible (400 – 800 nm) le coefficient d'absorption reste sensiblement constant et ne dépendra pas de la longueur d'onde. Selon la théorie de l'absorption optique dans les semiconducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation qui relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = Cste(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

Où h est la constante de Planck et ν est la fréquence de l'onde incidente du spectre électromagnétique. On déduit la valeur de E_g en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie de photons hv pour $(\alpha hv)^2 = 0$.

2.4.3.2 Mesure par Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est l'une des méthodes expérimentales les plus utilisées pour déterminer des défauts radiatifs.

A. Schéma synoptique du PL

Le schéma synoptique du montage expérimental utilisé dans la présente étude est montré dans la figure 2.19

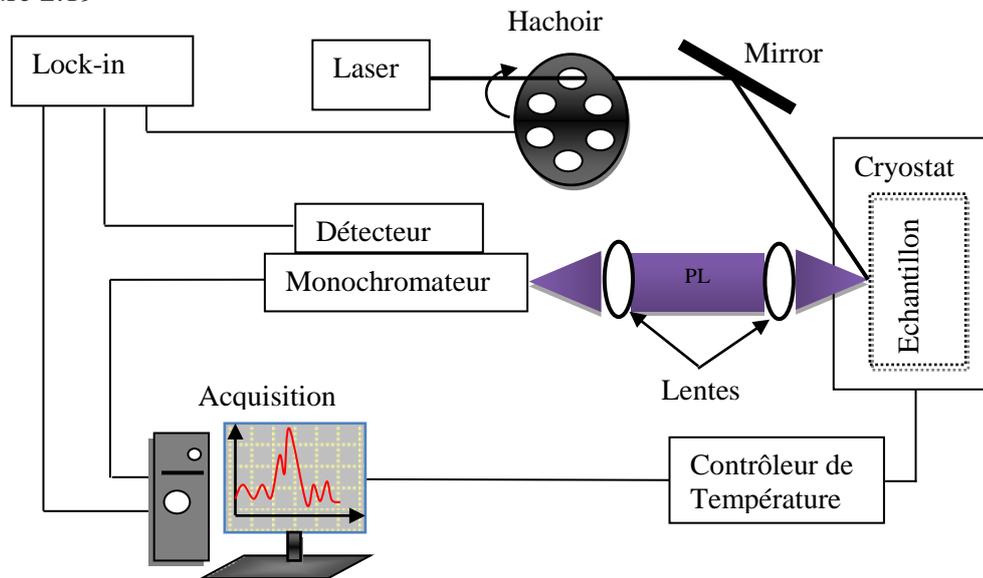


Figure 2.19 : Schéma synoptique du PL

B. Principe de fonctionnement

Un faisceau laser du photon d'énergie supérieure à celle du gap est absorbé par le matériau. Ceci conduit à exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. Le matériau se trouve alors dans un état hors équilibre. La compensation de ce déséquilibre s'effectue par thermalisation et recombinaison. Les photoporteurs occupent des états libres de densités suffisamment proches de celles des bords de bandes. L'énergie de ces états est supérieure à celle de l'état fondamental. Quant à la recombinaison, le temps est plus long (microsecondes environs). Ce

temps de recombinaison des porteurs est appelé durée de vie. Le photoélectron en état de pseudo équilibre retrouve son état fondamental en se recombinant avec un phototrou. La recombinaison s'effectue par émission d'un photon. La valeur de l'énergie de photon nous renseigne sur le type de recombinaison radiative qui a eu lieu. Les mécanismes de recombinaisons radiatives dépendent aussi des donneurs et des accepteurs présents dans le matériau. Selon la pureté du matériau, on peut avoir des recombinaisons bande à bande, bande de conduction à un état accepteur ou un état donneur à bande de valence (voir figure 2.20).

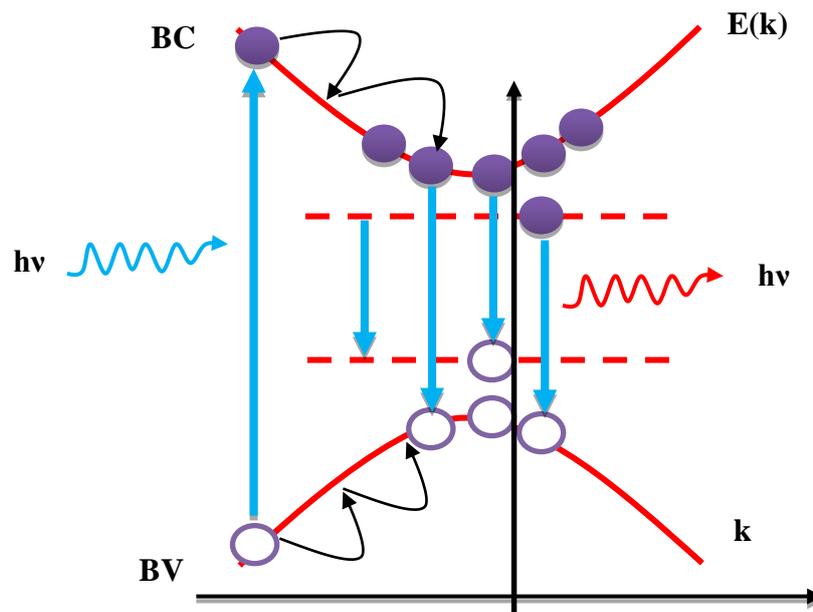


Figure 2.20 : Principe de recombinaison

C. Mode opératoire

Les mesures de PL ont été effectuées dans une gamme de température de 20-200 K fournie par un cryostat à cycle fermé à l'hélium. La lumière laser incidente de la ligne 514,5 nm (laser Ar^+ bleu) était focalisée sur la surface de l'échantillon avec une puissance maximale d'environ 100 mW/cm^2 . La surface d'un point laser était d'environ 2 mm^2 . Le monochromateur à réseau iHR550 a été utilisé. Le signal PL a été collecté par un détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide et amplifié en utilisant une technique de verrouillage standard (Stanford Reserach SR 530 avec Choppoer SR 540) [34,35].

2.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description des techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration des matériaux en couches minces ternaires et quaternaires, à savoir les techniques PVD (Physical Vapor Deposition) et les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) et leur caractérisation par différentes techniques. La présentation de ces différentes techniques de dépôt des couches minces a permis d'identifier les caractéristiques clés et les insuffisances de chacune de ces méthodes. Ceci a permis de donner la motivation de notre choix portant sur la technique CSVT utilisée dans cette thèse pour l'élaboration des couches minces CIGS. Cette technique sera présentée avec plus de détails dans le chapitre suivant. Dans ce but nous tenterons dans le chapitre 3 de mieux comprendre le fonctionnement de ce procédé pour déposer des absorbeurs de CIGS en couche mince. Nous avons pu aussi présenter les techniques expérimentales qui nous permettent la caractérisation des propriétés structurales et optiques des couches élaborés.

2.6 Bibliographie

- [1] W. N. Shafarman and L. Stolt, "Cu(InGa)Se₂ Solar Cells," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, pp. 567–616, 2011.
- [2] K. Werner and K. S. Klaus, "Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview," in *Handbook of thin-film deposition process and techniques*, 2 edition., K. Seshan, Ed., pp. 11–40, 2002.
- [3] M. Kemell, "Electrodeposition of CuInSe₂ and doped ZnO thin films for solar cells," Thèse de Doctorat, Université de Helsinki, Finland, 2003.
- [4] H. L. Hwang, C. C. Tu, J. S. Maa, and C. Y. Sun, "On the preparation of CuInS₂ thin films by flash evaporation," *Sol. Energy Mater.* 2, vol. 2, pp. 433–446, 1980.
- [5] E. Romero and C. Calder, "Phase Identification and AES Depth Profile Analysis of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films," *Brazilian J. Phys.*, vol. 36, no. 3, pp. 1050–1053, 2006.
- [6] A. M. Gabor J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi, and A.M.Hermann, "High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_x,Ga_{1-x})₂Se₃ precursor films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 198, pp. 198–200, 1994.
- [7] D. Rudmann, "Effect of sodiaum on grwth and properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films

- and solar cells,” Thèse de Doctorat, Basel, Switzerland, 2004.
- [8] W. E. Devaney, W. S. Chen, and J. M. Stewart, “Structure and Properties of High Efficiency ZnO/CdZnS/CuInGaSe₂ Solar Cells,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 37, pp. 428–433, 1990.
- [9] P. Jackson, R. Würz, T. S. , Uwe Rau, Julian Mattheis, Matthias Kurth, tzer, G. B. And, and Jürgen H. Werner, “High Quality Baseline for High Efficiency, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells,” *Prog. photovoltaics Res. Appl.*, vol. 15, pp. 507–519, 2007.
- [10] C. Roger, “Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques,” Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, 2013.
- [11] Subba_Ramaiah_Kodigala, “Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells,” pp. 1–685, 2010.
- [12] M. A. Contreras, J. Tuttle, A.Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan,S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield and, R. Noufi., “High efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells: processing of novel absorber structures,” *IEEE 1st World Conf. Photovolt. Energy Convers.*, vol. 1, pp. 68–75, 1994.
- [13] M. Buffiere, “Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂,” Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, 2011.
- [14] M. Alkazaz, “Synthèse de films minces de phases MAX par recuit thermique – Application à la formation de contacts ohmiques sur SiC,” Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2014.
- [15] O. Meglali, “Etude de L’influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-chimiques des Couches Minces CuXY₂(X:Al,In; Y: Se,Te),” Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, Algérie, 2014.
- [16] H. O. Pierson, “Fundamentals of Chemical Vapor Deposition,” in *Handbook of chemical vapor deposition (CVD), Principles, Technology, and Applications*, pp. 36–67, 2000.
- [17] J. L. Zilko, “Metal Organic Chemical Vapor Deposition: Technology and Equipment,” in *Handbook of thin-film deposition process and techniques*, 2 edition., K. Seshan, Ed. 2002.
- [18] T. L. Chu, S. S. Chu, C. P. Chien, and D. H. Lo, “Copper Indium Disulfide Films by

- Close Spacing Chemical Transport,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 8, pp. 2020–2022, 1985.
- [19] A. Jäger-Waldau, N. Meyer, T. Weiss, S. Fiechter, M. C. Lux-Steiner, K. Tempelhoff, and W. Richter, “A new approach to grow polycrystalline CuGaSe₂ thin films: Chemical vapor deposition with I₂ as transport agent,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. 1617–1628, 1998.
- [20] G. Massé and K. Djessas, “Close-spaced vapour transport of CuInSe₂, CuGaSe₂, and Cu(Ga, In)Se₂,” *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 2, pp. 254–258, 1993.
- [21] G. Massé, K. Djessas, K. Guenoun, and A. Smith, “Growth of CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, and CuIn(Se,S)₂ film on SnO₂ thin substrates films,” *Thin Solid Films*, vol. 278, pp. 82–86, 1996.
- [22] G. Massé, K. Djessas, C. Monty, and F. Sibieude, “Morphology of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes,” *Thin Solid Films*, vol. 414, pp. 192–198, 2002.
- [23] T. Moudakir, K. Djessas, and G. Massé, “CuIn_{1-x}Ga_xS₂ wide gap absorbers grown by close-spaced vapor transport,” *J. Cryst. Growth*, vol. 270, pp. 517–526, 2004.
- [24] O. Abounachit, H. Chehouani, and K. Djessas, “Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of CuGa_{0,3}In_{0,7}Se₂ thin films using close spaced vapor transport technique,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4841–4847, 2012.
- [25] O. Abounachit, H. Chehouani, and K. Djessas, “Effects of temperature, pressure and pure copper added to source material on the CuGaTe₂ deposition using close spaced vapor transport technique,” *Thin Solid Films*, vol. 540, pp. 58–64, 2013.
- [26] E. Roy, “Elaboration Electrochimique et Caractérisations de Nanofils d’Antimoine et d’Or,” , Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée. France, 2009.
- [27] A. Bouloufa, “Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ par Spectroscopie Photoacoustique,” , Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2007
- [28] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya, and R. Noufi, “Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition,”

- Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 59, pp. 75–84, 1999.
- [29] R. N. Bhattacharya, “Solution Growth and Electrodeposited CuInSe₂ Thin Films,” *Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 130, pp. 2040–2042, 1983.
- [30] M. Burgelman, “Thin film solar cells by screen printing technology,” *Proceedings Work. Microtechnology Therm. Probl. Electron.*, pp. 129–135, 1998.
- [31] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, 1978.
- [32] B. Vidhya, S. Velumani, J. A. Arenas-Alatorre, A. Morales-Acevedo, R. Asomoza, and J. A. Chavez-Carvayar, “Structural studies of mechano-chemically synthesized CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ nanoparticles,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, no. 1–3, pp. 216–221, 2010.
- [33] E. Smith and G. Dent, “Introduction, Basic Theory and Principles,” in *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, pp. 1–20, 2005.
- [34] H. Tassoult, A. Bouloufa, M. Pawlowski, and M. Igalson, “Structural and photoluminescent properties of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ thin films prepared by close-spaced vapor transport technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 88, pp. 167–172, 2018.
- [35] M. Pawlowski, P. Zabierowski, R. Bacewicz, H. Marko, and N. Barreau, “Photoluminescence as a tool for investigations of the junction region in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7328–7331, 2011.

3

*Élaboration des
Couches minces
 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}$*

Élaboration des couches minces $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

Sommaire

3.1 Introduction	72
3.2 Critères de choix d'une technique de dépôt en couches minces	73
3.2.1 Choix d'une technique de dépôts CSVT	74
3.2.2 Principe et mode opératoire de la CSVT	75
3.2.3 Protocole expérimental de la CSVT à réacteur horizontal	77
3.2.4 Protocole expérimental de la CSVT à réacteur vertical	79
3.1 Protocole de dépôt des couches minces CIGS	80
3.3.1 Les conditions de préparation des couches minces	80
3.3.2 Synthèse du composé $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$	81
3.3.2.1 Préparation du matériau massif	82
3.3.2.2 Broyage	84
3.3.2.3 Contrôle de la pression d'iode	85
3.3.2.4 Préparation des substrats	85
3.3.2.5 Préparation de la pastille (la source à évaporer)	86
3.3.3 Dépôts de la couche CIGS	86
3.3.3.1 Conditions thermodynamiques prévisionnelles	86
3.3.3.2 Elaboration des couches minces de CIGS	89
3.2 Conclusion	90
3.3 Bibliographie	91

3.1 Introduction

Le développement de la technologie des couches minces nécessite une compréhension détaillée des voies de synthèse et aussi des systèmes de caractérisation de ces couches. L'élaboration de ces dernières constitue aujourd'hui un enjeu majeur en sciences de matériaux, puisque la synthèse de ces couches avec des propriétés physico-chimiques contrôlées a conduit à une révolution technologique dans divers domaines notamment l'énergie renouvelable. Cependant, leur développement dépend essentiellement du choix approprié du matériau utilisé, de sa disponibilité, de son respect de l'environnement et de la simplicité du procédé employé pour son élaboration et sa mise en forme. Les récents développements de la recherche intègre des semiconducteurs dans le domaine des énergies renouvelables. Dans ce contexte, parmi les semiconducteurs les plus promoteurs pour la

réalisation des cellules solaires en couches minces, le quaternaire de la famille chalcopyrite à base de composés CIGS comme couche absorbante. En effet, la synthèse de cet absorbeur sollicite une voie de dépôt appropriée qui assure à la fois, d'une part, des couches de très bonne cristallinité, d'une grande pureté chimique et d'une très bonne homogénéité chimique, et d'autre part une technique moins coûteuse comparativement aux autres techniques de synthèse. Dans ce contexte, nous avons mené notre choix sur la CSVT (Close-Spaced Vapor Transport). Le choix de cette technique relève principalement de ses avantages relatifs à son faible coût et sa simplicité de mise en œuvre, sans recourir à un vide secondaire.

Ce travail consiste en la mise au point du procédé expérimental de façon à pouvoir synthétiser des couches minces de CIGS dont on peut modifier la composition et les propriétés optiques en jouant sur les paramètres expérimentaux. On s'est particulièrement intéressé à la caractérisation des couches. En effet, une première partie du chapitre est consacrée à un état de connaissance sur la technique CSVT en passant en revue les différents protocoles de procédés entrepris. Cette partie a pour enjeu de décrire le dispositif expérimental utilisé et qui a permis la synthèse de couches de CIGS. Tandis que la seconde partie est réservée à la synthèse du composé CIGS, y compris le protocole de préparation du matériau massif. Pour conclure, le but visé est l'élaboration et l'étude des dépôts du composé CIGS par voie chimique, utilisant le principe CSVT.

3.2 Critères de choix d'une technique de dépôt en couches minces

Il existe une large gamme de méthodes de préparation des matériaux en couches minces utilisées dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques. Elles ont un impact très important sur les propriétés de couches obtenues comme sur le coût de leur fabrication.

La réalisation de couches minces de CIGS nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères primordiaux tels que :

- ✓ la nature du matériau à déposer,
- ✓ la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées,
- ✓ les contraintes imposées par le substrat,
- ✓ la qualité cristalline, la stœchiométrie désirée et la morphologie des couches,
- ✓ l'adhérence du dépôt sur le substrat,

- ✓ la reproductibilité et le coût de la réalisation.

3.2.1 *Choix de la technique de dépôt CSVT*

L'élaboration de couches minces de CIGS peut se faire par plusieurs techniques. Ces techniques sollicitent des équipements très complexes et des vides très poussés, ce qui rend ces procédés coûteux. En revanche, une importance particulière doit être orientée essentiellement au procédé de croissance de couches minces, non coûteux, simple et fiable. C'est dans ce contexte, et pour répondre parfaitement à des attentes techno-économiques, que nous avons retenu une méthode qui permet d'obtenir un dépôt sur un substrat de verre en portant notre choix sur la technique CSVT.

Le dépôt chimique en phase vapeur à courte distance ou CSVT est une technique qui reprend le principe de celle de la CVD (Chemical Vapor Deposition) [1]. La différence réside dans la distance qui sépare la source et le substrat à recouvrir, qui est de l'ordre de quelques millimètres pour la CSVT et de quelques centimètres pour la CVD, conférant à la CSVT beaucoup d'avantages. En outre, face aux autres méthodes, ce procédé se donne aussi de nombreux avantages par rapport à ses concurrents qu'on peut citer comme suit [2-4]:

- ✓ L'utilisation d'équipements peu onéreux,
- ✓ La facilité de mise en œuvre,
- ✓ La méthode est dispensée d'un vide secondaire,
- ✓ Le taux de dépôt élevé et il se fait généralement à des températures modérées (<600°C), ce qui est bien adapté pour un dépôt sur des substrats de verre,
- ✓ La perte de matière est réduite et les dépôts sont homogènes et de bonnes propriétés morphologiques, structurales, électriques et optiques potentiellement adaptées à une application PV,
- ✓ Le non nécessité de l'étape de sulfurisation.

Ce procédé a été mis au point pour la première fois par May du NREL-USA (National Renewable Energy Laboratory) en 1965 pour le dépôt du silicium [5]. Depuis lors, cette technique n'a cessé d'être recommandée comme procédé de dépôt. Par la suite, en 1985, Chu et *al.* [6-9] ont rapporté cette technique pour la première fois pour le dépôt de couches minces CuInS₂. Puis par Jäger-Waldau et *al.* [10] sur le CuGaSe₂. En outre, cette approche est

appuyée par Massé et *al.* [11-15], depuis 1990 à ce jour, pour le développement de couches minces de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 . Ils ont mis au point et amélioré la méthode de dépôt CSVT.

Dès lors, la synthèse de couches minces CIGS sans phases secondaires devient un challenge. Sur cela, il est judicieux de tenter la CSVT pour élaborer des couches minces CIGS afin de relever ce défi d'obtention de couches minces CIGS sans phases secondaires.

3.2.2 *Principe et mode opératoire de la CSVT*

La CSVT est une technique d'élaboration de couches minces qui dérive de la CVD. Le principe de la méthode CSVT est similaire à celui de la CVD et qui consiste à faire croître sur un substrat une couche relativement mince à partir de composés en phase gazeuse avec l'obtention d'un équilibre chimique réversible. La CSVT peut ainsi donc être une solution crédible pour la fabrication de photopiles solaires à grandes surfaces. Il faut cependant savoir que l'adaptation de la méthode CSVT à la production d'un matériau donné se fait en premier lieu par le choix d'un agent de transport chimique. Dans ce contexte, des recherches accentuées ont signalé que pour les composés Cu-III-VI_2 , l'iode solide connu pour être le mieux agent de transport [1]. Il a été ainsi choisi comme source d'agent de transport chimique dans le cadre de nos travaux.

Deux principaux concepts innovants, mis en œuvre par K. Djessas et *al* [4] au laboratoire CNRS-PROMES de l'université de Perpignan Via Domitia : La CSVT à réacteur horizontal pour étudier la faisabilité et la CSVT à réacteur vertical pour le dépôt de couches minces sur de grandes surfaces.

Le premier dispositif expérimental a été réalisé en disposition horizontale à partir d'un simple tube de verre fermé et scellé sous vide primaire [2]. Dans le réacteur, est placé une zone de réaction en graphite dans laquelle sont installés le substrat, le matériau source et l'agent de transport (quelques grains d'iode solide). La source et le substrat sont disposés face à face et séparés par une entretoise de quelques millimètres [16] (plus de détail sur le protocole de ce réacteur sera détaillé dans la section suivante).

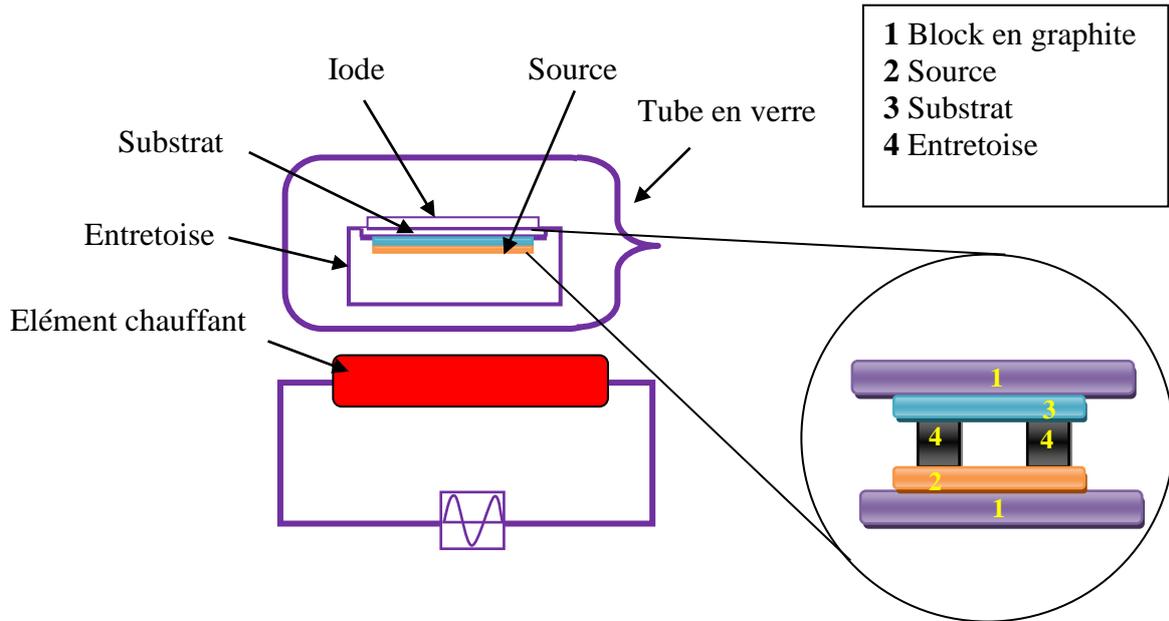


Figure 3.1 : Schéma du premier dispositif expérimental de dépôt de couches minces par la CSVT.

Le deuxième dispositif expérimental est un réacteur fermé en disposition verticale. Le réacteur est un tube en quartz de diamètre de 20 mm, afin de supporter des températures élevées allant jusqu'à 1100 °C et de quelques centimètre à une vingtaine de centimètres de hauteur. La source et le substrat sont placés face à face et séparés par une entretoise en quartz dont l'épaisseur est comprise entre 0,5 et quelques millimètres. L'iode solide est placé dans la partie supérieure du réacteur, celui-ci est fermé sous vide par une vanne en téflon [3].

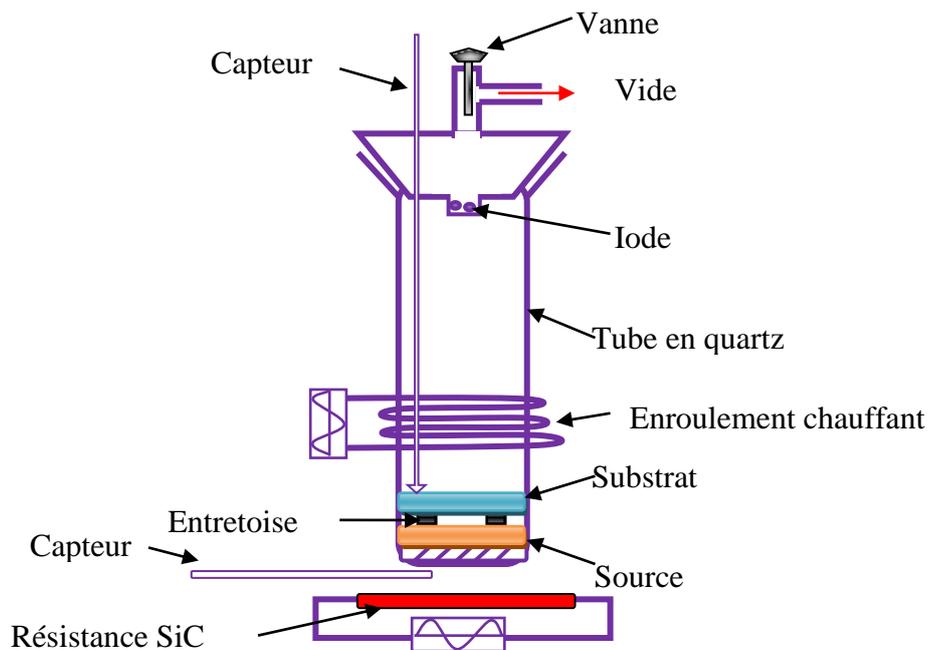


Figure 3.2 : Schéma de principe du réacteur vertical de la CSVT [3].

3.2.3 Protocole expérimental de la CSVT en réacteur horizontal

Dans le cadre des travaux de cette thèse, c'est la CSVT à réacteur horizontal qui a été adopté pour le dépôt des couches minces de CIGS. Cette nouvelle configuration est dérivée de celle de la figure 3.1 dans le but de réduire le coût du procédé en supprimant l'appareillage coûteux qui nécessite un vide secondaire. Les raisons de ce choix sont multiples :

1. Le balayage de gaz dans le réacteur horizontal est plus facile à mettre en œuvre que dans le réacteur vertical.
2. La possibilité d'agrandir le réacteur en vue d'un développement à grande échelle de la manipulation.
3. La configuration géométrique horizontale permet d'ajuster avec souplesse les divers éléments du dispositif tels que le chauffage de la source, du substrat, la pression de l'iode, etc.

Le schéma de principe du dispositif expérimental de la CSVT à réacteur horizontal [1] est représenté sur la figure 3.3. Le réacteur est un tube en quartz dont le diamètre peut être choisi à la dimension des composants à fabriquer. Ce réacteur est conçu pour supporter des températures très élevées (Température de fusion 1100 °C). Ce dispositif est composé des éléments suivants :

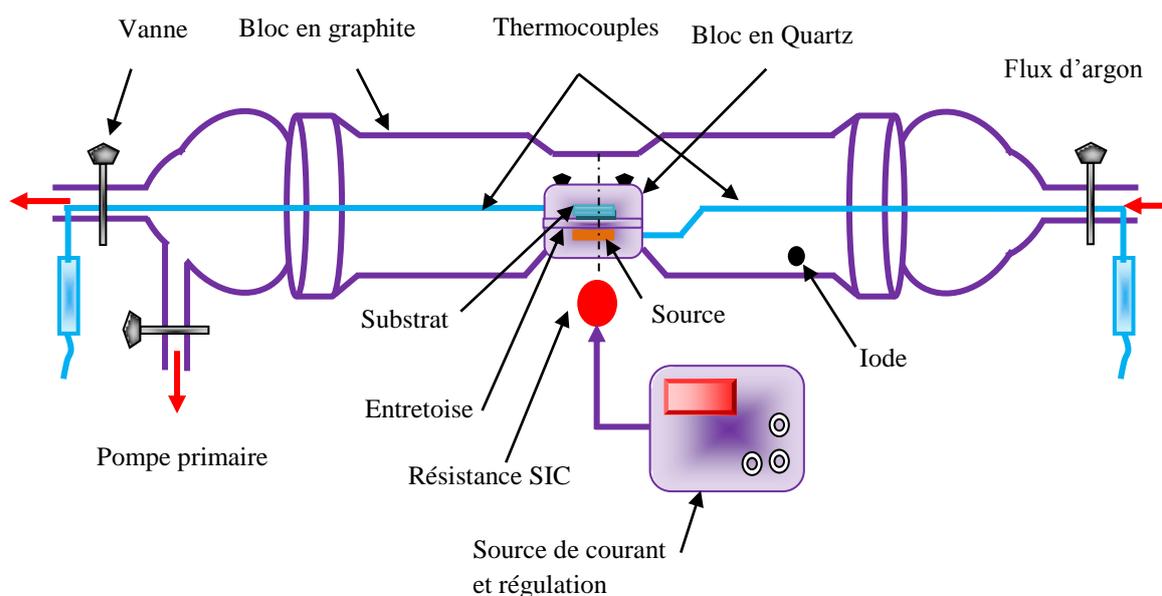


Figure 3.3 : Schéma de principe du réacteur CSVT horizontal.

- ✓ Un réacteur cylindrique dont la longueur peut varier de 20 à 30 cm pouvant supporter des températures plus élevées. Ce réacteur muni de rodages et robinets, il est posé horizontalement sur un socle en béton réfractaire, supportant des températures jusqu'à 1200 °C. La variation de la longueur du réacteur est une manière de faire varier la pression d'iode, puisque celle-ci est déterminée à partir de la température du point le plus froid du réacteur où s'établit un équilibre liquide-vapeur. Un réacteur court permet d'obtenir des pressions d'iodes importants.
- ✓ Une zone de réaction en graphite constituée de deux supports pour loger la source et le substrat.
- ✓ La source est une pastille en poudre de CIGS circulaire. Elle est obtenue à partir d'un lingot de CIGS broyé et compacté à l'aide d'une presse hydraulique (voir la section suivante).
- ✓ Le substrat est du verre sodo-calcique, découpé exactement au diamètre intérieur de la zone de réaction. Ce substrat est placé au-dessus de la source.
- ✓ Une faible quantité d'iode solide (agent de transport), de pureté 6N.
- ✓ Une entretoise sous forme de bague de 0,5 à 2 mm d'épaisseur, permet de fixer la distance entre la source et le substrat et d'instaurer un gradient de température ($\Delta T = 30$ à 90 °C) adéquat pour un transport optimal. Cette entretoise est placée dans un creuset en graphite entre la source et le substrat. Le creuset en graphite est introduit à l'intérieur du réacteur avec de l'iode solide.
- ✓ Un enroulement chauffant constitué d'une barre en carbure de silicium contrôlée par une alimentation permet de porter préalablement le substrat à une certaine température.
- ✓ Deux thermocouples permettent de suivre instantanément la température du substrat et de la source.
- ✓ Une jauge pour mesurer la pression.
- ✓ Une pompe à palette est reliée au réacteur pour assurer le vide primaire muni d'une source d'argon pour nettoyer l'enceinte par l'intermédiaire de deux robinets.

Bien que les résultats rapportés par ce dispositif qui étaient encourageants, cette configuration nécessitait une délicatesse et un effort énorme pour sceller le réacteur, qui n'est pas pratique à réaliser à chaque dépôt de couches minces. Pour s'affranchir de ces verrous, l'équipe de G. Massé et K. Djessas [1,2,4] ont ramené plusieurs améliorations à ce dispositif. Ces efforts entrepris ont permis l'élaboration réussie de couches minces de matériaux

absorbeurs de CIS, CIGS et récemment du CZTS répondaient parfaitement aux caractéristiques nécessaires d'un matériau absorbeur destiné à la conversion PV. Pour y arriver, un autre dispositif expérimental a été réalisé en configuration verticale.

3.2.4 *Protocole expérimental de la CSVT à réacteur vertical*

La CSVT à réacteur vertical reprend le même principe de la CSVT à réacteur horizontal. L'idée de cette configuration a vu le jour afin de réduire et de contrôler la pression d'iode engendrait par l'ancienne configuration (réacteur horizontal ouvert). Le réacteur vertical est constitué d'un tube en quartz dont le diamètre peut être choisi à la dimension des composants à fabriquer. La source et le substrat sont placés face à face et séparés par une entretoise de 0,5 à quelques mm d'épaisseur. Le réacteur est équipé d'un enroulement chauffant, qui permet de chauffer préalablement le substrat avant le dépôt de la couche mince. Cette plaque est alimentée par un générateur de tension à la place de la barre en carbure de silicium utilisée dans le réacteur horizontal. De l'iode solide en petite quantité est ajouté comme agent de transport à l'intérieur du réacteur, puis celui-ci est fermé sous vide secondaire ($\sim 10^{-4}$ mbar). La réaction commence lorsque l'iode se vaporise et envahit le tube. La source est une pastille de poudre comprimée à 270 bars/cm², provenant d'un matériau de composition quasi-stoechiométrique. La figure 3.4 présente le schéma du réacteur vertical [4].

Récemment, Sagna *et al* [4,17,18] ont adopté le protocole expérimental décrit précédemment pour élaborer des couches minces de CZTS. Ils ont pu déterminer les conditions optimales pour le dépôt de ce composé.

Le réacteur vertical et le réacteur horizontal de la CSVT se distinguent par le système de chauffage. Par ailleurs, compte tenu du fait que la cloche de la chambre de réaction en quartz est montée sur un bâti de forme carrée par l'intermédiaire d'un joint, un circuit de refroidissement est réalisé dans le réacteur vertical pour éviter que le joint ne se fonde lorsqu'on monte en température pendant les dépôts.

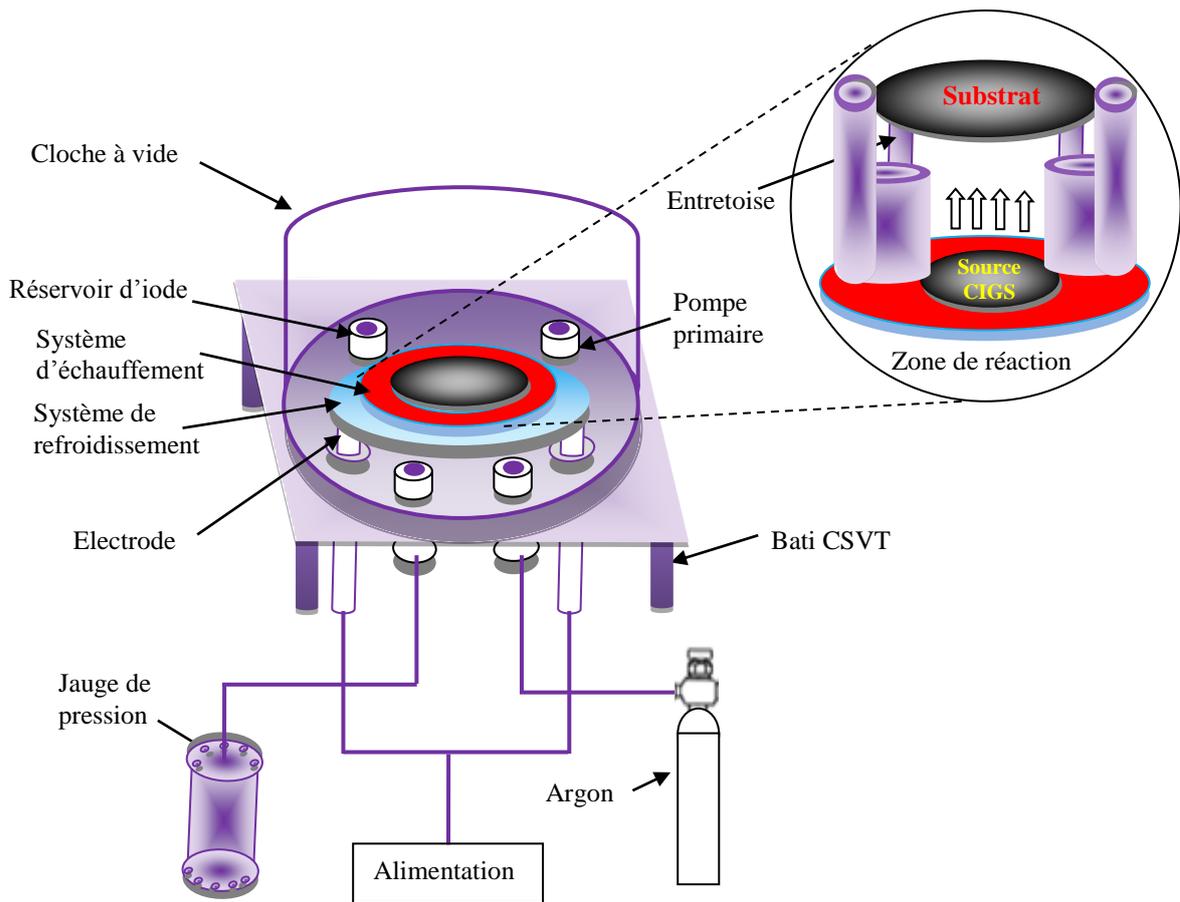


Figure 3.4 : Schéma de principe du réacteur CSVT vertical [4].

3.3 Protocole de dépôt des couches minces CIGS

3.3.1 Les conditions de préparation des couches minces

Afin de parvenir aux objectifs définis dans ce travail, la compréhension des mécanismes de croissance de la couche absorbante est essentielle. Pour ce faire, au sein de ce chapitre, une étude détaillée de la croissance d'une couche de mince CIGS déposée par CSVT a été effectuée. De plus, l'influence de la température de substrat ainsi que du pourcentage de gallium pour $x \leq 0,3$ sur la croissance a été analysée. Au sein du procédé, une évolution de la composition intervient due à la variation du taux de cuivre durant la croissance que nous définissons comme suit :

$$y = \frac{[Cu]}{[In] + [Ga]} < 1 : \text{Composition sous-stœchiométrique en cuivre ;}$$

$$y = \frac{[Cu]}{[In] + [Ga]} > 1 : \text{Composition sur-stœchiométrique en cuivre.}$$

Le matériau massif (lingot) a été obtenu à partir des éléments très purs de Cu (99,9999%), In (99,999%), Ga (99,9995%) et Se (99,999%) (Sigma Aldrich) scellé sous vide secondaire dans une ampoule en quartz. Par la suite, le tube est chauffé dans un four tubulaire programmable avec plusieurs paliers. Le tube est ensuite refroidi le plus lentement possible pour une meilleure cristallisation et croissance du lingot jusqu'à la température ambiante. Le matériau massif de CIGS se présente sous forme d'un lingot bien cristallisé. Une quantité du lingot obtenu est ensuite réduite en poudre fine en optimisant les conditions de broyage pour développer des grains de moins de 40 μm . Après le broyage, la poudre a été comprimée pour former une pastille qui sert de source en utilisant un système de presse hydraulique avec une pression d'environ 3×10^4 kPa. Le substrat bien nettoyé et la pastille fabriquée seront logés face à face, séparés par une entretoise de 1mm d'épaisseur, dans la chambre de réaction en graphite qui consiste en un bloc en graphite placée dans un réacteur en quartz (au-dessus de la barre de SiC) en même temps que des grains d'iode solide de pureté 6N. L'iode solide a été utilisé comme agent de transport et est conservé dans la région à basse température. L'atmosphère utilisée pendant le dépôt était du gaz d'argon Ar avec une pression de quelques mTorr afin de chasser les impuretés résiduelles qui peuvent nuire à l'intégrité du dépôt tandis que la différence de température entre la source et le substrat était d'environ 50 ° C. Le matériau est transporté de la source au substrat par l'iode. Les températures de la source et du substrat sont contrôlées séparément par des thermocouples platine-platine rhodié placé au centre du four. Lorsque la température de SiC augmente, la chaleur se répand du bas vers le haut par rayonnement et la réaction commence lorsque l'iode se vaporise et envahit tout le tube. Les températures de substrat ont varié entre 400 ° C et 530 ° C et des dépôts ont été obtenus pendant 30 minutes à une vitesse de croissance allant jusqu'à 250 nm/min [1,3,19, 21]. Le vide primaire qui est établi dans le réacteur permet d'évacuer l'argon résiduel. Cette façon de procéder permet d'obtenir une enceinte propre sans avoir recours à un vide secondaire qui alourdirait le dispositif expérimental. On obtient ainsi des couches minces de CIGS bien cristallisées.

3.3.2 Synthèse du composé $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

Pour obtenir un matériau potentiellement adaptée à une application PV, les démarches suivantes sont suivies méticuleusement :

3.3.2.1 Préparation du matériau massif

Pour déposer des couches minces CIGS à partir de la CSVT, la majorité des recherches réalisées ont adopté une approche classique basée sur la synthèse du matériau source en lingot obtenu par la méthode du refroidissement lent programmé du bain fondu [1,4,17,18,22,23]. L'intérêt porté à cette technique est justifié par sa fiabilité à élaborer des lingots de composés hautement purs, stœchiométriques et bien cristallisés. Malgré les avantages intéressants de cette méthode, elle reste très énergivore et coûteuse au niveau procédé. De ce fait, son association à la méthode CSVT rend le processus de dépôt de couches minces de plus en plus onéreux.

Le montage du four tubulaire Eurotherm type 3508 utilisé est représenté sur la figure 3.5 (laboratoire Electrochimie et Matériaux, Université F.A de Sétif-1).

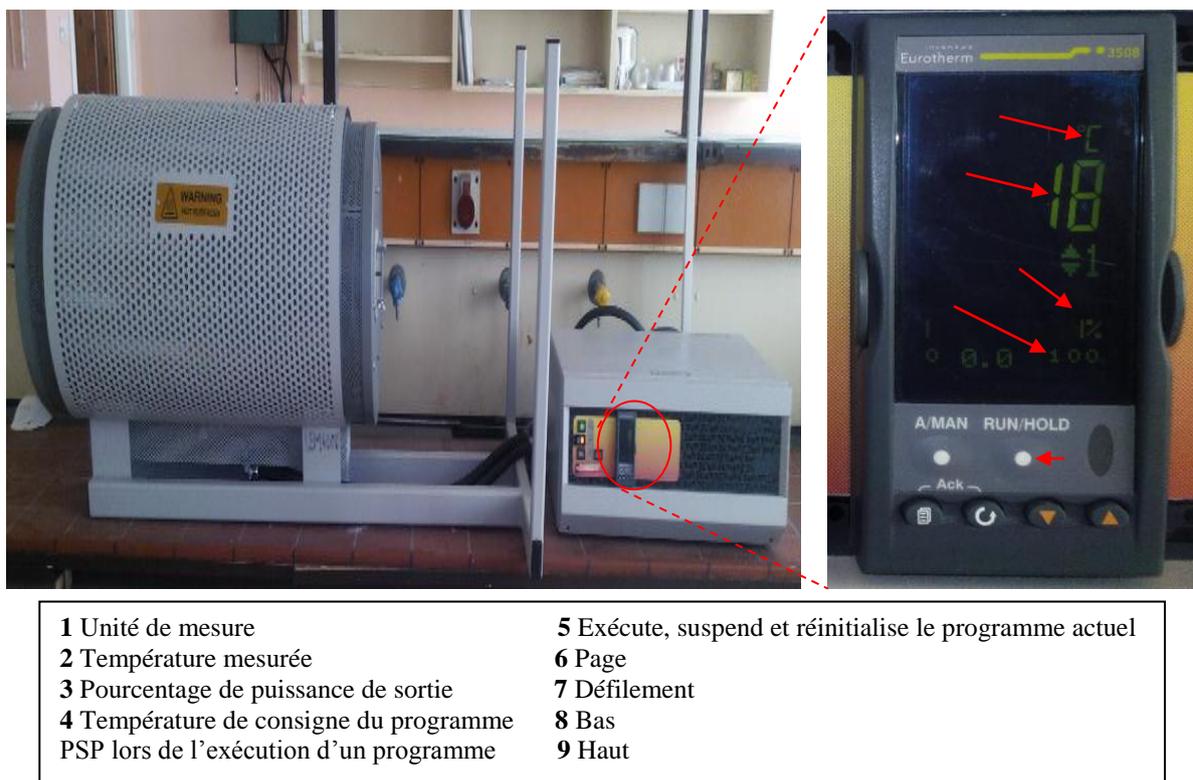


Figure 3.5: Four tubulaire utilisé pour la fabrication du matériau massif.

A. La stœchiométrie

La synthèse du matériau peut se faire à partir d'éléments purs ou à partir de composés binaires ou ternaires dans quelques cas. Dans notre cas, le CIGS utilisé dans le dépôt en couches minces n'existe pas dans le marché. Il fallait donc le synthétiser préalablement à

partir des éléments purs le constituant, à savoir, le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium. Ce procédé a été fait par Bouloufa et al [1]. Ils ont travaillé intensivement sur la stœchiométrie de ces éléments basant sur la masse moléculaire de ces derniers pour obtenir la formule exacte de ce matériau (plus de détails dans [1]).

Le tableau 3.1 résume les valeurs des masses des éléments chimiques utilisés par Bouloufa et al [1] entrant dans la composition du matériau massif. La pesée de quantités aussi précises étant délicate, les valeurs figurées sont également les valeurs réellement prises pour la fabrication.

Tableau 3.1 : Données sur les constituants utilisés pour la synthèse du $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x=0.3$).

Eléments	Cuivre	Indium	Gallium	Sélénium
Proportion (% mol)	25	17,5	7,5	50
Masse molaire (g/mol)	63,55	114,82	69,72	78,96
Masse théorique (g)	-	4,4988	1,1707	8,8393
Masse mesurée (g)	3,5571	4,4964	1,1720	8,8313
Pureté (%)	99,999	99,999	99,999	99,999

B. Vide

Introduire préalablement un vide primaire dans le réacteur par une pompe à palettes est une étape indispensable afin d'évacuer l'argon existant dans le réacteur. Une fois les constituants sont prêts, on les introduit prudemment et délicatement dans un tube en quartz de diamètre 10 mm d'environ, dont l'une des extrémités est scellée au chalumeau. L'introduction des éléments dans le creuset se fait d'une manière ordonnée et respectueuse; on garde le cuivre en dernier car c'est lui qui font le dernier, et il ne se mélangera mieux aux autres éléments que s'il est en dessus. Donc on commence d'abord par le sélénium (plus volatil), puis le gallium et l'indium, et enfin le cuivre. Ensuite un vide secondaire doit être établi par une pompe turbo-moléculaire. La pression est vérifiée par une jauge Penning, une fois le vide est assuré, l'autre extrémité du tube est fermé au chalumeau. Cette opération permet d'éviter la souillure du composé par des corps étrangers à ses éléments, notamment des oxydes.

C. Chauffage

Un régulateur PID lié un programmeur a lieu dans le système pour régler la température du four. La température au centre du four est quant à elle, contrôlée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié 10%. La température est suivie par un afficheur numérique.

Comme dans toutes les réactions thermiques, il est connu que le sélénium cause une forte pression de vapeur qui cause éventuellement une explosion. Une montée en température très lente et régulière est programmée dès la mise en marche du four afin de surmonter ces verrous. Une fois la température de travail atteint 1150 °C (temps est nécessaire pour fixer le sélénium, éviter une montée trop rapide de la pression de vapeur du sélénium), le composé est maintenu à cette température pendant quarante huit heures pour homogénéiser le mélange liquide, ensuite on descend progressivement en température jusqu'à l'ambiante pour pouvoir refroidir le tube. Le matériau massif ainsi obtenu se présente sous forme de multiples cristaux, plus ou moins gros, d'où sa structure polycristalline.

3.3.2.2 Broyage

Le matériau massif est réduit en poudre fine pour pouvoir le déposer en couches minces, afin que sa consommation lors du dépôt soit homogène. Des recherches intensives ont montré que la taille des grains de poudre influe fortement sur la morphologie des couches minces obtenues. Plus les grains du matériau à déposer sont petits plus la pastille réalisée est compacte et homogène. Ainsi la pastille réagit moins avec l'iode, d'où une sursaturation moins importante. Ces caractéristiques sont très intéressantes pour les applications recherchées, qui demandent des cristallites d'une dimension de l'ordre de 1 à 2 μm .

Les conditions de broyage ont été optimisées pour obtenir des poudres dont la taille des grains est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Les poudres obtenues sont ensuite compactées à l'aide d'une presse hydraulique (pression $P = 3 \times 10^4$ kPa) pour former des pastilles de 1 mm d'épaisseur. Le compactage du matériau source est très important, car cela permet l'obtention d'une température homogène en sa surface, et par conséquent une meilleure homogénéité du dépôt. La pastille est par la suite utilisée comme source à évaporer dans le réacteur horizontal pour obtenir les couches minces CIGS.

3.3.2.3 *Contrôle de la pression d'iode*

L'adaptation de la méthode CSVT à un matériau donné est liée en premier lieu au choix de l'agent de transport. Pour les matériaux I-III-VI₂, des études avancées ont montré que le meilleur moyen connu est le transport par l'iode à partir d'une source constituée par le matériau déjà synthétisé. L'iode étant solide à la température ambiante, son transport nécessiterait des canalisations chauffées importantes, ce qui compliquerait la méthode. Le contrôle de cet agent de transport est très délicat. Dans ce contexte diverses manières ont été explorées pour contrôler la pression dans le réacteur, paramètre qui influe fortement non seulement sur le taux de dépôt mais aussi sur la taille de cristallites. On doit opérer avec de faibles pressions d'iode. Cette constatation théorique a été également vérifiée expérimentalement pour le dépôt de composés CIGS, CZTS et CIS par CSVT [2,18,22,23]. Plus la pression d'iode est forte, plus la taille des cristallites est importante. La bonne méthode offrant le meilleur contrôle de cet agent consiste à assurer un point froid dans le réacteur afin d'attirer les molécules gazeuses circulants dans le réacteur qui peuvent nuire à l'intégrité du dépôt. A cette température plus faible, la solidification de l'iode est atteinte qui entraîne l'apparition de petits cristaux dans le côté le plus froid de la paroi. En revanche, la quantité d'iode est aussi un facteur majeur dans la réussite de dépôt et il doit être retenu pour établir les meilleures conditions de dépôt. Un excès d'iode engendrerait un dépôt très épais du fait d'un taux de dépôt très important.

3.3.2.4 *Préparation des substrats*

La qualité du dépôt des couches minces de CIGS dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Pour une excellente adhérence et homogénéité des dépôts de CIGS en couches minces, il est nécessaire que le substrat de verre utilisé soit préalablement nettoyé. Donc on doit au préalable procéder à un bon nettoyage de ces substrats afin d'éliminer toute trace organique, à savoir les traces de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité.

Pour cela, un protocole rigoureux doit être respecté avant chaque dépôt de la façon suivante:

- ✓ Dégraissage dans un bain aux ultrasons d'HCl à 20%;
- ✓ Rinçage à l'acétone;

- ✓ Rinçage abondamment à l'eau déionisée;
- ✓ Nettoyage avec de l'éthanol pendant 15 min;
- ✓ Enchaîne par un rinçage à l'eau déionisée,
- ✓ Finalement, on procède à un séchage à 70 °C dans une étuve pendant 20 min.

Une fois ces substrats placés dans le réacteur sous vide, un pré-traitement sous un plasma d'argon est effectué pendant 5 min avant de lancer le dépôt.

3.3.2.5 Préparation de la pastille (la source à évaporer)

Pour pouvoir déposer le matériau CIGS en couches minces par la méthode choisie (CSVT), il faut tout d'abord réaliser la source à évaporer. Pour ce faire, après le broyage de lingot en poudre fine, elle est placée dans un moule cylindrique de 19 mm de diamètre. Une pression est ensuite exercée sur la poudre à partir d'une presse hydraulique à 250 bars afin de la comprimer. Cette opération nous a permis de réaliser une pastille circulaire plane de 1 mm d'épaisseur, appelée "source" (les sources utilisées sont formées de grains $< 40 \mu\text{m}$), que l'on dispose sur une entretoise.

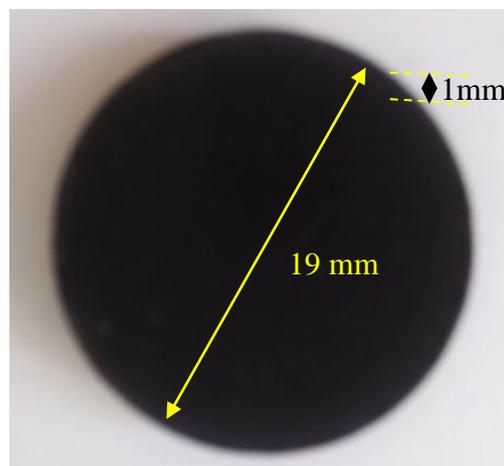


Figure 3.6: Pastille de CIGS obtenue et utilisée pour déposer des couches minces par CSVT.

3.3.3 Dépôts de la couche CIGS

3.3.3.1 Conditions thermodynamiques prévisionnelles

La composition initiale des éléments contenus dans le système chimique approprié tient compte de la stoechiométrie du matériau source. De plus, pour une configuration géométrique donnée du réacteur, la température dans la zone de réaction et la pression d'iode sont des

paramètres les plus importants à contrôler. Cependant, la prédiction des valeurs optimales de ces deux paramètres pour obtenir des couches minces de bonne qualité reste un souci majeur des scientifiques.

Dans le procédé CSVT, les pressions partielles des espèces gazeuses sont très faibles. Le matériau qui constitue la source reste toujours en excès par rapport à l'iode. La pression de l'iode dans le réacteur et sa quantité n_{I_2} sont liées par la relation des gaz parfaits suivante:

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2}RT}{V} \quad (3.1)$$

Où T et V sont respectivement la température et le volume du réacteur et R la constante universelle des gaz parfaits.

Du fait que la présence du gaz d'argon n'a aucune influence sur l'équilibre thermodynamique du système (puisque son nombre de mole restera constant), et en supposant que le réacteur soit rempli par ce dernier et d'une petite quantité d'iode gazeux [24], la pression totale dans le réacteur est prise égale à 1 atm et peut être donnée par la relation suivante:

$$P_T = P_{I_2} + P_{Ar} = 1 \text{ atm} \quad (3.2)$$

Avec P_{Ar} la pression d'argon et P_T la pression totale.

La pression partielle d'iode peut être déduite par l'application de la loi de Dalton suivante:

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_{I_2} + n_{Ar}} P_T \quad (3.3)$$

Pour varier la pression d'iode, il suffit de varier le nombre de moles conformément à l'équation (3.3). Le nombre de moles de l'iode varie de façon à obtenir la valeur de pression totale dans le réacteur.

Plusieurs efforts ont été entrepris dans ce contexte. Dans une étude thermodynamique avancée, Abounachit et *al.* [22] ont considéré un modèle thermodynamique qui contient 48 éléments chimiques dans la gamme de 350 à 600 °C pour la température de source et de 30 Pa à 35 KPa pour la pression d'iode afin de définir les conditions optimales de dépôt dans le but d'obtenir des couches de CIGS stœchiométriques dépourvues de phases secondaires. Ce choix couvre largement tout le domaine de pression d'iode utilisé expérimentalement dans la littérature.

Le système chimique Cu-In-Ga-Se-I suivant est considéré dans cette étude et les substances obtenues sont classées selon les trois phases, solide, gazeuse et liquide.

- ✓ **Solide:** Cu, CuI, InI, In, Cu₂Se, CuSe, GaSe, Ga₂Se₃, In₂Se₃, In₂Se, InSe, I₃In, GaI₃, CuSe₂, In₂Se₇, CuInSe₂, CuGaSe₂, CuGa_{0,3}In_{0,7}Se₂.
- ✓ **Gaz:** GaI₃, GaI, InI₃, InI, CuI, I₂, I, Se₂, In₂Se, Ga₂Se, Ga, Cu, Cu₂, In, Se, CuSe, Ga₂I₆, Se₃, Se₄, Se₅, Se₆, Se₇, Se₈.
- ✓ **Liquide:** In, Ga, Se, InI, I₃In, CuI, Cu₂Se.

Le tableau 3.2 récapitule la formation des phases secondaires en fonction de P_{I_2} et la température de la source pour une température du substrat $T_s = 350$ °C.

Tableau 3.2 Effet du température et la pression de l'iode sur la formation des phases secondaires dans le composé CIGS d'après [22]

Température de source (°C)	Pression d'Iode (KPa)	Phases secondaires obtenues	Possibilité de dépôt de CIGS (%)
350	Toute la pression	Ga ₂ Se ₃ , InSe	Dépôt impossible
400	5.8 < P _{I₂} < 14	CuI, Ga ₂ Se ₃	≈ 85 %
	P _{I₂} < 5.8	Ga ₂ Se ₃ , InSe	< 85 %
	P _{I₂} > 13	CuI	< 85 %
425	5.2 < P _{I₂} < 13	CuI, Ga ₂ Se ₃	≈ 85 %
	P _{I₂} < 5.2	Ga ₂ Se ₃ , InSe	< 85 %
	P _{I₂} > 13	CuI	< 85 %
450	P _{I₂} < 4.5		100 %
	P _{I₂} > 4.5	CuI, In ₂ Se ₇	< 100 %
475	P _{I₂} < 5.3		100 %
	P _{I₂} > 5.3	CuI	< 100 %
500	P _{I₂} < 5.5		100 %
	P _{I₂} > 5.5	CuI	< 100 %
525	P _{I₂} < 14		100 %
	P _{I₂} > 14	CuI	< 100 %
550	P _{I₂} < 14		100 %
	P _{I₂} > 14		Dépôt impossible
600	P _{I₂} < 0.2		< 100 %
	P _{I₂} > 0.2	CuI, In ₂ Se ₇	Dépôt impossible

A partir de ce tableau, on constate que la pression d'iode et la température de dépôt sont des facteurs clés pour la croissance de couches minces quasi-stœchiométrique de CIGS. De plus, les phases solides apparaissent et la présence de CIGS dépend étroitement de la pression d'iode. La stœchiométrie de cette phase peut être détériorée par la formation de phases secondaires. Les plus susceptibles de se former sont le GaSe, le InSe et le CuI. Par ailleurs, pour obtenir du CIGS quasi-stœchiométrique, il faut opérer avec de faibles pressions d'iode.

Cette constatation théorique a été également vérifiée expérimentalement pour le dépôt de composés Cu_2SnS_3 (CTS) [24]. Dans cette étude, l'intervalle de pression de 0,01 à 0,4 atm et l'intervalle de température de 400 à 600 °C ont été retenus ainsi que le nombre de mole d'argon $n_{\text{Ar}} = 100$ moles.

3.3.3.2 *Elaboration des couches minces de CIGS*

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un réacteur horizontal fermé sous vide (schématisé dans la figure 3.3) développé par K. Djessas et *al.* à l'université de Perpignan, dans lequel est introduit préalablement de l'iode solide en très petite quantité.

L'avantage majeur du réacteur utilisé réside dans la suppression de l'appareillage de vide secondaire. Cet appareillage est compensé par un balayage de l'enceinte du réacteur par un gaz (l'argon dans notre cas). Le système de pompage primaire est maintenu et sert à ajuster la pression d'argon, par conséquent celle de l'iode à l'intérieur du réacteur.

Le processus de balayage d'argon chasse l'air qui réside dans l'enceinte du réacteur, ensuite la pression à l'intérieur du réacteur est ajustée entre quelques millibars et la pression atmosphérique à l'aide de la pompe primaire. L'intérêt est que, même si le vide n'est que primaire, il ne peut rester dans l'enceinte du réacteur que des molécules d'argon. Un gaz inerte qui ne présente aucun danger de contamination du dépôt, même si sa présence influence la structure de la couche. L'appareillage de vide secondaire devient inutile, diminuant le coût de l'expérience, mais aussi le temps de démarrage et le temps de manipulation. Une simplification non négligeable et très appréciable pour la procédure de dépôt.

Après avoir nettoyé les substrats, la pastille préparée et le substrat de verre sont placés face à face dans la chambre de réaction en graphite. On fixe ensuite la distance qui sépare le substrat et la source préparée par l'intermédiaire d'une entretoise de 1mm d'épaisseur, et ce afin d'assurer un gradient de température de 50 °C. En rapprochant la source du substrat, cela permet d'économiser du matériau et favorise une trajectoire rectiligne pour les molécules, offrant une plus grande homogénéité des couches. Par la suite, on lance la pompe à vide et on laisse le vide s'établir pendant 10 à 20 min pour atteindre une pression résiduelle de 0,2 mbar. Dans un premier temps, l'ensemble est introduit au centre du réacteur avec un grain d'iode de pureté 6N, situé juste à côté du matériau source, servant d'agent de transport chimique pour réaliser le dépôt de couches minces de CIGS. Un balayage d'argon pendant quelques minutes

permet d'éviter la contamination du dépôt par l'oxygène résiduel dans le réacteur. Ce dernier est de nouveau fermé et un second pompage primaire est réalisé afin d'évacuer toutes traces d'argon à l'intérieur de celui-ci. Cette procédure est répétée plusieurs fois afin de s'assurer de l'absence de molécules d'oxygène dans le réacteur. Le vide est contrôlé par une jauge et sa valeur nominale est de 9.10^{-5} atm. Enfin, on fixe une température de dépôt pour chauffer toute la zone de réaction par l'intermédiaire du système de régulation,

Après que l'iode s'évapore et envahit tout le réacteur, la réaction commence. Le gradient de température se stabilise après quelques minutes. Il est de l'ordre de 50 °C. Ce gradient est un élément clé du dépôt, permettant la croissance microcristalline du matériau source sur le substrat. Il est très délicat d'établir des conditions favorables à un bon gradient. Ce n'est qu'à partir de ce gradient que le temps de dépôt est compté. La pression d'iode exercée est déterminée à partir de la température la plus faible dans le réacteur.

3.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la technique CSVT développée par K. Djessas et *al.* pour élaborer des couches minces. Nous avons montré que cette technique est assez simple, peu onéreuse et peut être capable d'élaborer des couches minces CIGS dépourvues de phases secondaires. Ces dernières qui sont sans doute un des principaux facteurs qui limite le rendement de conversion des cellules photovoltaïques à base de CIGS. L'élaboration d'une couche mince à partir de la technique CSVT, utilisant l'iode comme agent de transport, est tributaire d'un choix adéquat des conditions opératoires. Dans un premier temps, il s'est avéré que la stœchiométrie du CIGS dépend de la température de dépôt et de la pression de l'iode. À partir de ces conditions, les conditions optimales pour l'élaboration de couches minces quasi-stœchiométriques de CIGS ont été prédites. Par ailleurs, pour obtenir du CIGS quasi-stœchiométrique, il est nécessaire d'opérer à de faibles pressions d'iode. Ce domaine d'obtention de CIGS quasi-stœchiométrique dépend également de la température. Plus elle est élevée, plus le domaine de pression d'iode pour obtenir du CIGS quasi-stœchiométrique est étroit. À partir de cette étude théorique, nous avons appliqué les conditions optimales, pour déposer du CIGS en couches minces, prévues par le modèle thermodynamique et nous avons évalué l'effet de la pression d'iode. L'épaisseur de la couche mince a été estimée à ~ 2 μm .

3.5 Bibliographie

- [1] A. Bouloufa, “Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par Spectroscopie Photoacoustique”, Thèse de doctorat d'Etat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2007.
- [2] G. Massé and K. Djessas, “Close-spaced vapour transport of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , and $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$,” *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 2, pp. 254–258, 1993.
- [3] G. Massé, K. Djessas, C. Monty, and F. Sibieude, “Morphology of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes,” *Thin Solid Films*, vol. 414, pp. 192–198, 2002.
- [4] A. Sagna, “Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVST), d’absorbours $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût,” Thèse de doctorat, Perpignan Via Domitia University & Université cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal, 2017.
- [5] J. E. May, “Kinetics of Epitaxial Silicon Deposition by a low Pressure Iodide Process,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 7, pp. 710–713, 1965.
- [6] T. L. Chu, S. S. Chu, C. P. Chien, and D. H. Lo, “Copper Indium Disulfide Films by Close Spacing Chemical Transport,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 8, pp. 2020–2022, 1985.
- [7] O. Benhalima, F. Chouia, B. Chouial, B. Hadjoudja, S. Silini, A. Chibani, “Effect of iodine utilisation conditions on CSVST deposited CuInSe_2 films Effect of iodine utilisation conditions on CSVST deposited CuInSe_2 films”, *J. Surf. Eng.*, vol. 31, no. 10, 2015.
- [8] A. Zouaoui, M. Lachab, M. L. Hidalgo, A. Chaffa, C. Llinarés, and N. Kesri, “Structural, compositional and photoluminescence characteristics of CuInSe_2 thin films prepared by close-spaced vapor transport,” *Thin Solid Films*, vol. 339, pp. 10–18, 1999.
- [9] O. Tesson, M. Morsli, A. Bonnet, V. Jousseau, L. Cattin, and G. Massé, “Electrical characterisation of CuInSe_2 , thin films for solar cells applications,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 9, pp. 511–515, 1998.
- [10] A. Jäger-Waldau, N. Meyer, T. Weiss, S. Fiechter, M. C. Lux-Steiner, K. Tempelhoff, and W. Richter, “A new approach to grow polycrystalline CuGaSe_2 thin films: Chemical vapor deposition with I_2 as transport agent,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp.

- 1617–1628, 1998.
- [11] K. Guenoun, K. Djessas, and G. Masse, “Temperature distribution and transport mode in a close-spaced vapor transport reactor for CuInSe₂ depositions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 589–595, 1998.
- [12] G. Massé, K. Djessas, K. Guenoun, and A. Smith, “Growth of CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, and CuIn(Se,S)₂ film on SnO₂ thin substrates films,” *Thin Solid Films*, vol. 278, pp. 82–86, 1996.
- [13] K. Djessas, A. Abatchou, and G. Massé, “Diffusions in (In,Se)–Cu(In,Ga)Se₂/SnO₂ thin film structures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 10, pp. 5710–5715, 2000.
- [14] G. Massé, K. Djessas, and L. Yarzhou, “Study of CuGa(Se,Te)₂ bulk materials and thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 1993, pp. 1376–1381, 1993.
- [15] T. Moudakir, K. Djessas, and G. Masse, “CuIn_{1-x}Ga_xS₂ wide gap absorbers grown by close-spaced vapor transport,” *J. Cryst. Growth*, vol. 270, pp. 517–526, 2004.
- [16] G. Perrier, R. Philippe, and J. P. Dodelet, “Growth of semiconductors by the close-spaced vapor transport technique: A review,” *J. Mater. Res.*, vol. 3, no. 5, pp. 1031–1042, 1988.
- [17] A. Sagna, K. Djessas, C. Sene, M. Belaqziz, H. Chehouani, O. Briot, and M. Moret, “Growth, structure and optoelectronic characterizations of high quality Cu₂ZnSnS₄ thin films obtained by close spaced vapor transport,” *Superl. and Microstr.*, vol. 85, pp. 918–924, 2015.
- [18] A. Sagna, K. Djessas, C. Sene, K. Medjnoun, and S. E. Grillo, “Close spaced vapor transport deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films: Effect of iodine pressure,” *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 699–704, 2016.
- [19] M. Nouiri, Z. Ben Ayadi, K. Khirouni, S. Alaya, K. Djessas, and S. Yapi, “Effect of substrate temperature and source grain size on the structural and electrical properties of CSVT grown Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 5–8 SPEC. ISS., pp. 1002–1006, 2007.
- [20] M. Nouiri, K. Djessas, J. L. Gauffier, L. El Mir, and S. Alaya, “Effect of the growth temperature on the structural, morphological and electrical properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ layers grown by CSVT technique,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7088–7093, 2008.

- [21] A. Bouloufa, K. Djessas, and D. Todorovic, "Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 82–87, 2009.
- [22] O. Abounachit, H. Chehouani, and K. Djessas, "Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of CuGa_{0,3}In_{0,7}Se₂ thin films using close spaced vapor transport technique," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4841–4847, 2012.
- [23] O. Abounachit, H. Chehouani, and K. Djessas, "Effects of temperature, pressure and pure copper added to source material on the CuGaTe₂ deposition using close spaced vapor transport technique," *Thin Solid Films*, vol. 540, pp. 58–64, 2013.
- [24] M. Belaqqiz, "Association des procédés hydrothermal et CVD à courte distance pour l'élaboration de couches minces photovoltaïques à partir d'une source nanostructurée du composé Cu₂SnS₃," Thèse de doctorat, Université Via Domitia de Perpignan France & Université Cadi ayyad de Marrakech, Maroc, 2018.

4

Caractérisations et interprétations des résultats

Caractérisations et interprétations des résultats

Sommaire

4.1 Introduction	94
4.2 Résultats expérimentaux et discussion	97
4.2.1 Caractérisation des échantillons obtenus	97
4.2.1.1 Caractérisation compositionnelle par EDS	97
4.2.1.2 Caractérisations structurales	99
A. Caractérisation structurale par DRX	99
B. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman	102
4.2.1.3 Caractérisation optique	104
A. Mesure de transmission	104
B. Coefficient d'absorption	105
C. Détermination du gap optique	106
D. La photoluminescence	108
4.3 Conclusion	113
4.4 Bibliographie	114

4.1 Introduction

Comme nous l'avons présenté au chapitre 2, plusieurs procédés de dépôt de couches minces sont étudiés pour l'élaboration des différentes couches de cellules solaires à base de CIGS. Les meilleurs rendements de conversion sont obtenus à partir des méthodes de dépôt physique, mais la presque totalité de ces dernières restent très sophistiquées et coûteuses. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la technique CSVT pour le dépôt de couches minces de CIGS qui est une méthode à faible coût et simple à mettre en œuvre. Cette nouvelle approche que nous avons adoptée confère à notre étude toute son originalité.

Nous présentons brièvement dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qui ont été effectuées pour réaliser des couches minces de $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. Tout en faisant varier dans le rapport x , afin d'étudier son influence sur les propriétés de ce matériau. Ce qui nous a permis par la suite à la détermination des conditions optimales de dépôt par la technique CSVT. Ainsi, la possibilité d'élaborer une couche mince de $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ dont les

caractéristiques sont très favorables pour son utilisation comme absorbeur dans une cellule photovoltaïque en couches minces.

Afin d'élaborer ces couches minces de CIGS, le nettoyage des substrats en SnO₂ dopé F (SnO₂:F) ainsi que la préparation de la pastille (matériau source) sont recommandées préalablement. Les couches absorbantes CIGS ($x = 0$, $x = 0,3$ et $x = 1$) ont été déposées par la technique CSVT à différentes températures de substrats. Le but de ce travail est d'évaluer la qualité de couches absorbantes CIGS avec diverses teneurs en gallium. La composition trouvée par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a montré que les échantillons étudiés sont pauvres en Cu. Les propriétés structurales ont été mesurées par analyse par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman, tandis que les propriétés optiques ont été déterminées à partir des mesures de transmission et de la spectroscopie de photoluminescence. Il a été constaté que tous les échantillons étudiés cristallisent dans une structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle (112). Le décalage des pics XRD vers une valeur supérieure de 2θ avec l'augmentation de la composition en Ga a été observé. La taille de grains déterminée à partir de la largeur du pic de 112 du spectre XRD était dans la plage de 40 à 75 nm sans corrélation claire avec la teneur en Ga. Les spectres Raman des échantillons avec $x = 0$ et 0,3 présentaient principalement un pic attribué au mode A1 à environ 175 cm⁻¹. Dans le CuGaSe₂, la phase secondaire Cu₂Se a été détectée par la XRD et confirmée la spectroscopie Raman. La bande interdite évaluée par la mesure de la transmission optique est décalée vers des valeurs inférieures due à l'élargissement substantiel des bandes liées aux défauts. Une concentration élevée de défauts dans les échantillons a également été confirmée par un signal PL faible ou absent au voisinage de la bande interdite, tandis que l'émission due à des défauts profonds prévalait dans le spectre.

Parmi les cellules solaires en couches minces, celles à base de Cu(In,Ga)Se₂ et CdTe présentent le rendement le plus élevé [1]. Récemment, Kamada et al. [2] ont atteint un nouveau record d'efficacité de 22,8% pour les cellules solaires en couches minces à base de CIGS à échelle de laboratoire en substituant la couche tampon ZnO/CdS par la couche (Zn,Mg)O/Zn(O,S,OH). L'inconvénient de la technologie CIGS est la complexité de préparation des absorbeurs. C'est pourquoi de grands efforts ont été déployés afin de réduire le coût de fabrication tout en préservant le haut rendement de ces dispositifs. La technique de transport chimique en phase vapeur à court distance (CSVT) est un processus simple d'élaboration de couches minces, qui est non seulement une technique adaptée à la production

de modules à grande échelle, mais aussi qui est susceptible de générer des rendements élevés en modules [3-5]. Cependant, peu de travaux ont été réalisés à ce jour sur les absorbeurs de CIGS obtenus par la technique CSVT utilisée pour étudier leurs propriétés et la qualité optoélectronique en fonction du gallium.

La qualité cristalline des couches peut être révélée par la diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman tandis que la photoluminescence (PL) est un outil non destructif permettant de comprendre leur qualité optoélectronique en fonction de la concentration des défauts responsables de la recombinaison [6]. Dans ce travail, nous utilisons les méthodes mentionnées ci-dessus pour la caractérisation de la série d'échantillons $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ fabriqués par la méthode CSVT avec différents teneurs en gallium : $x = 0$, $x = 0,3$ et $x = 1$. L'objectif principal est de déterminer si les propriétés structurales et optoélectroniques de ces couches représentent la qualité nécessaire pour les utiliser comme absorbeurs dans des cellules solaires à haut rendement.

Des mesures par diffraction des rayons X pour l'analyse structurale de ces couches minces ont été effectuées pour une configuration θ - 2θ allant de 10° à 120° en utilisant le diffractomètre Philips X'pert PANalytical, système Bragg-Brentano (rayonnement $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les caractéristiques structurales des échantillons considérés ont également été étudiées par spectroscopie Raman en utilisant RENISHAW dans le microscope Via Raman avec une source d'excitation laser Ar^+ de 633 nm.

Les propriétés optiques, y compris la transmission et la réflexion, ont été enregistrées à l'aide de la configuration Bentham PVE300 dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 1800 nm. La réflexion a été mesurée dans le standard diffusé.

Les mesures de photoluminescence (PL) ont été effectuées dans une gamme de température de 20 à 200 K fournie par un cryostat à cycle fermé à l'hélium. Le faisceau laser incident de la ligne 514,5 nm (laser Ar^+ bleu) était focalisée sur la surface de l'échantillon avec une puissance maximale d'environ 100 mW/cm^2 . La surface d'un spot laser était d'environ 2 mm^2 . Le monochromateur à réseau iHR550 a été utilisé. Le signal PL est collecté par un détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide et amplifié en utilisant une technique de verrouillage standard (Stanford Reserach SR 530 avec Chopper SR 540) [8].

4.2 Résultats expérimentaux et discussion

4.2.1 Caractérisation des échantillons obtenus

4.2.1.1 Caractérisation compositionnelle par EDS

Afin d'avoir une idée sur la stœchiométrie et la pureté des couches minces déposées par CSVT, nous avons réalisé une analyse compositionnelle par la spectroscopie à énergie dispersive (EDS). Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans notre étude est de type JEOL-JSM 5310 fonctionnant à une tension d'accélération de 15 kV et équipé d'un EDS [9].



Figure 4.1 : Appareillage utilisé pour les mesures EDS.

Pour avoir une idée sur la stœchiométrie des différents dépôts élaborés, une quantification des éléments chimiques a été effectuée. Le tableau 4.1 présente les pourcentages et rapports moyens des compositions atomiques des différents éléments constituant la couche mince déposée.

Tableau 4.1 : Analyse de la composition EDS des couches minces CIGS

Echantillon	Compositions atomiques					
	at.% Cu	at.% In	at.% Ga	at.% Se	Ga/(Ga+In)	Cu/(In+Ga)
CIS	24,61	27,05	/	48,34	0	0,90
CIGS	27,21	19,11	8,67	45,01	0,31	0,97
CGS	26,09	/	26,86	47,05	1	0,96

En tenant compte de l'erreur de mesure estimée à $\pm 1\%$, on remarque bien que les couches minces déposées présentent une composition quasi-stœchiométrique, proche des valeurs théoriques de CIGS. On peut également noter que le rapport atomique de **Ga/(Ga+In)**, valant 0,31, reflète l'efficacité du procédé CSVT. Elle nous a permis, à travers une seule source et une seule étape de dépôt, de réaliser les composés CIGS en couches minces quasi-stœchiométriques. Toutes les couches étaient pauvres en Cu et les couches minces CIGS ont une composition proche de $x=0,3$ comme prévu. De ce tableau ressort l'un des points forts de la CSVT, à savoir, malgré la déficience en sélénium dans le matériau massif, on obtient des couches quasi-stœchiométriques. Ceci confirme que le protocole qu'on a choisi est bien adapté pour élaborer des couches minces de CIGS. On peut remarquer aussi que pour $x=1$ et 0,3, le rapport $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ est proche de 1. Par contre pour $x=0$, ce rapport reste inférieur à 1.

La figure 4.2 montre la morphologie en surface des couches élaborés sur des substrats en verre à des températures de 480 °C et 530 °C synthétisées par la CSVT [9]. On remarque que les couches sont bien cristallisées, bien soudées et la taille des cristallites est en moyenne de l'ordre de 1 μm .

En plus, le dépôt obtenu est bien compact et continu, présentant une bonne coalescence des grains, ce qui est très souhaitable pour une couche mince absorbante destinée à une application PV. En effet, l'apparition de vides entre grains peut engendrer d'une part, des centres de recombinaison pour les porteurs de charges créés et d'autre part, une possibilité de générer des zones de court-circuit lors de la réalisation de la jonction PN.

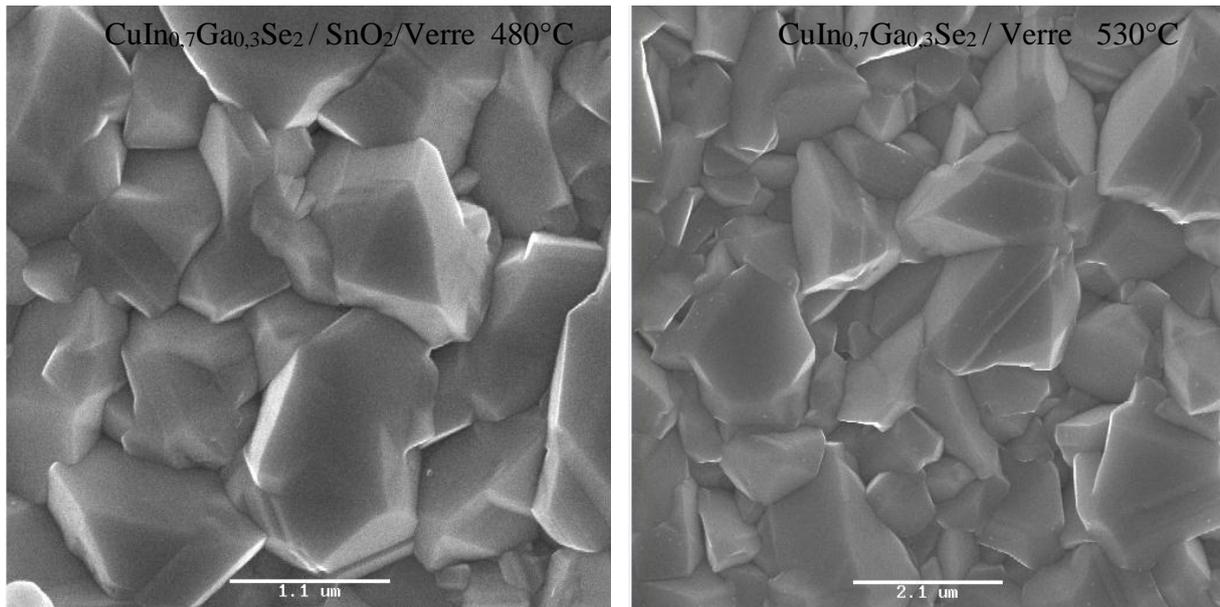


Figure 4.2 : Morphologie en surface des couches minces de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ déposées à différentes températures de substrat.

4.2.1.2 Caractérisations structurales

A. Caractérisation par DRX

La radiation X utilisée est la raie K_α et qui a été générée par une anticathode de cuivre ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$) de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}_{\text{K}\alpha}} = 1,54056 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 20 keV et un courant de 40 mA.

La figure 4.3 représente le diffractomètre utilisé dans le cadre de notre étude.

Pour examiner les phases cristallines des couches, des mesures de DRX ont été effectuées.



Figure 4.3 : Diffractomètre utilisé pour l'analyse structurale de nos échantillons.

Les spectres de diffraction de nos échantillons sont présentés dans la Figure 4.4. Les pics principaux qui apparaissent sont associés aux plans (112), (200), (220)/(204), (221) et (312)/(116) de la structure de chalcopyrite avec (112) comme direction cristallographique préférentielle. Cette orientation préférentielle se situait autour de $26,86^\circ$, $26,94^\circ$ et $28,41^\circ$ pour le CIS, le CIGS et le CGS respectivement. L'augmentation de Ga a entraîné un décalage de la position de ce pic vers des valeurs plus élevées de 2θ . Ce décalage, tel que rapporté par Olejnicek et al. [10], est dû à la diminution des constantes de réseau a et c .

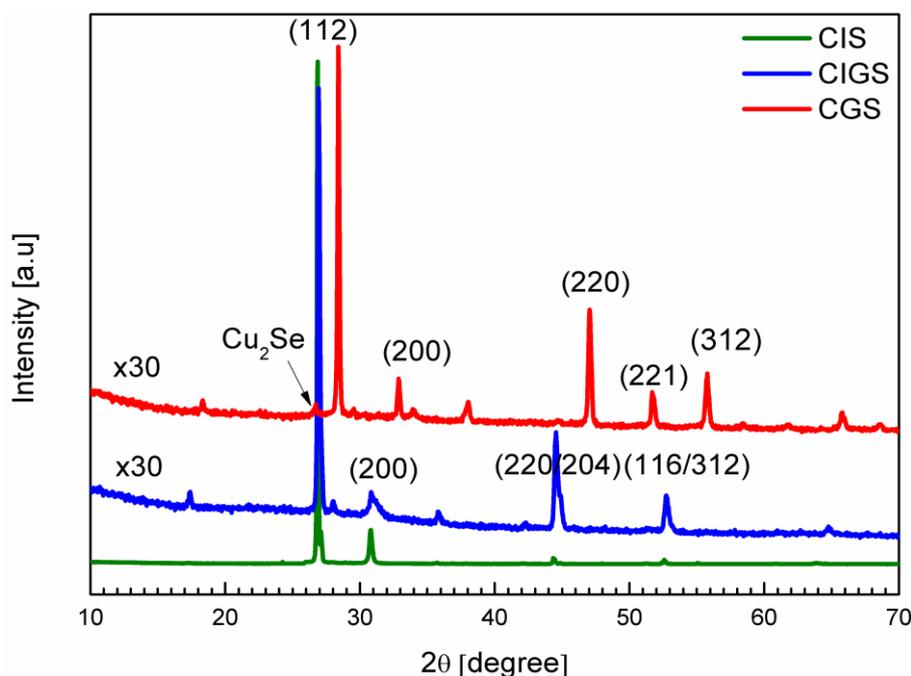


Figure 4.4 : Spectres DRX pour le CIS, le CIGS et le CGS.

Par ailleurs, on observe la présence d'une phase secondaire Cu₂Se dans l'échantillon CGS et qui sera bien confirmé par l'analyse Raman.

Les distances interréticulaires (d_{hkl}) pour les échantillons ont été calculées en utilisant l'équation de diffraction de Bragg (2.1).

La taille des cristallites G de CIGS a été estimée en utilisant la formule de Scherrer [11- 13] (équation (2.2)).

Le tableau 4.2 résume la taille moyenne des cristallites G et les distances interréticulaires des couches minces à partir du pic de diffraction (112) en utilisant les équations.

Tableau 4.2 : Taille des particules G et distances interréticulaires des couches minces.

Pic	Echantillon	2θ	d_{hkl} (Å)	$FWHM$ (radians)	Taille des cristallites G (nm)
	CIS	26,86	3,316	0,00199	75
(112)	CIGS	26,94	3,306	0,00371	40
	CGS	28,41	3,139	0,00307	49

Pour un système quadratique ($a=b \neq c$) dans lequel les composés CuGa_xIn_{1-x}Se₂ cristallisent, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par l'équation (2.3). Nous avons ainsi obtenu les valeurs de constantes de réseau a et c à partir des rayons X en utilisant l'équation (2.3). Les valeurs trouvées sont répertoriées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Paramètres cristallins des échantillons étudiés

Echantillon	a (Å)	c (Å)	c/a
CIS	5,76	11,40	1,97
CIGS	5,74	11,38	1,98
CGS	5,45	10,80	1,98

Comme indiqué dans le tableau 4.2, la distance interréticulaires (d_{112}) diminue de 3,316 à 3,139 Å avec l'augmentation de la concentration en Ga. Les valeurs des constantes de réseau a et c sont également affectées par les rapports de GGI, comme indiqué dans le tableau 4.3, et ils diminuent au fur et à mesure que le GGI augmente. Vidhya *et al.* [11] ont indiqué ce comportement est dû à une taille ionique différente de Ga (0,62 Å) et de In (0,81 Å). On remarquera également la diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la concentration de gallium constatée dans les couches CIGS comme confirmé par Claypoole *et al.* [14] et Witte *et al.* [15]. En revanche, nous avons observé que la taille des cristallites de l'échantillon CGS est légèrement supérieure à celle de l'échantillon CIGS, ce qui signifie probablement que la présence du mélange In-Ga a un impact négatif sur la croissance des grains dans le cas de la technique CSVT.

B. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman

Les caractérisations structurales des échantillons considérés ont également été étudiées par spectroscopie Raman en utilisant une puissance de 1,1 mW afin de pouvoir identifier d'éventuelles phases secondaires. La figure 4.5 schématise le protocole expérimental utilisé.

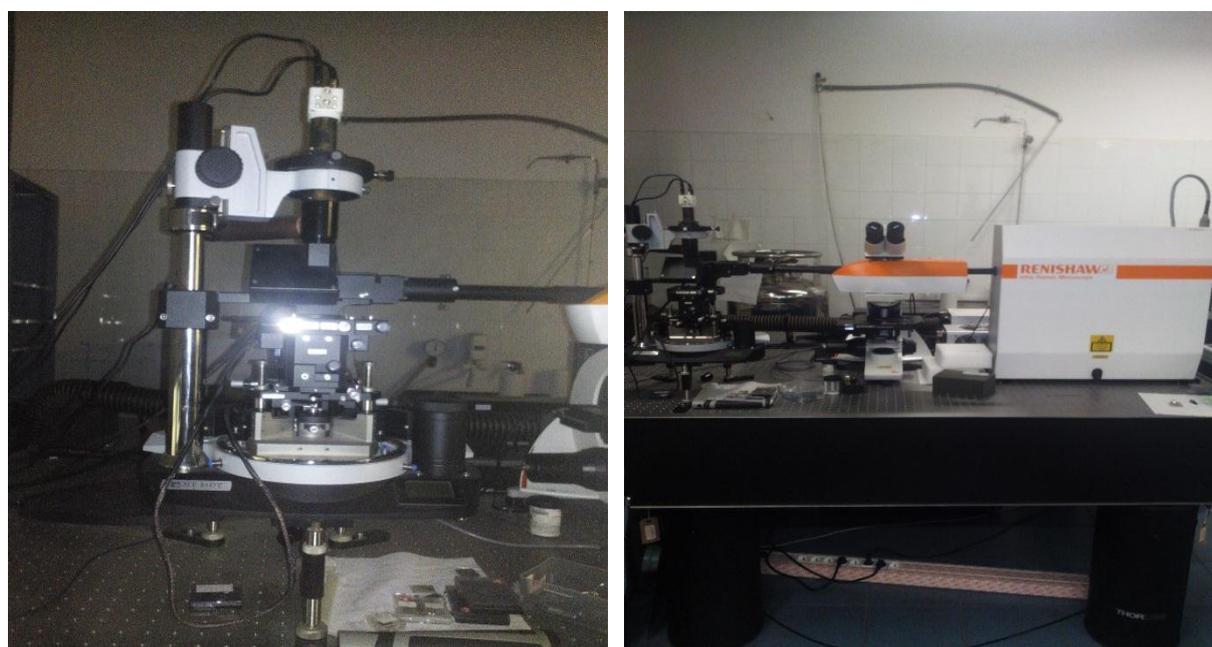


Figure 4.5 : Spectromètre Raman utilisé pour l'analyse structurale de nos échantillons.

Afin de confirmer clairement la formation d'une phase secondaire qui a détecté auparavant par la DRX, la caractérisation par la spectroscopie Raman est indispensable. La figure 4.6 montre le spectre Raman mesuré sur nos couches. Le spectre présente un pic

dominant à environ 175 cm^{-1} pour le CIS et le CIGS, qui est assigné au mode de base A1 dominant dans la phase chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Une valeur similaire a été trouvée par Izquierdo-Roca *et al.* [16], Fontané *et al.* [17] et Liu *et al.* [18]. D'après Insignares-Cuello *et al.* [6], le rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ joue un rôle critique dans l'apparition de ce pic. Comme la concentration de Ga augmente, le signal se déplace vers un angle de diffraction plus important comme rapporté par Theodoropoulou *et al.* [19]. En outre, en particulier la structure compositionnelle et le mécanisme de formation jouent un rôle sur l'intensité et la netteté de ce pic.

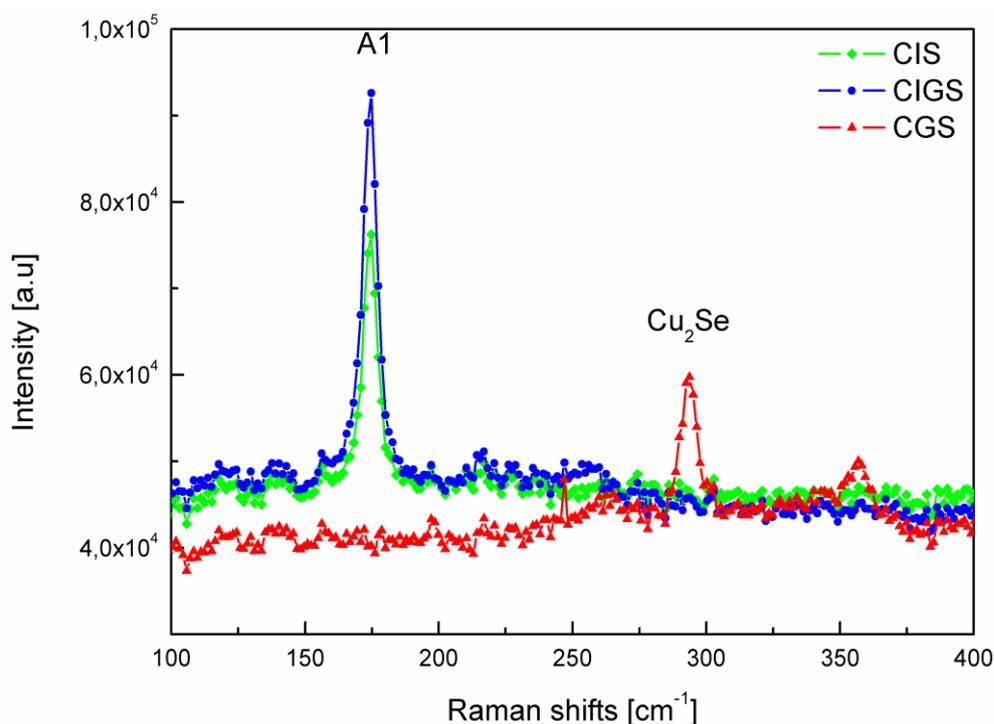


Figure 4.6 : Spectres Raman d'échantillons CIGS sur substrat SnO_2 (avec $x = 0 ; 0,3 ; 1$).

Par ailleurs, on remarque que la raie qui apparaît à 175 cm^{-1} , relative à CIS et CIGS, n'a pas été détectée dans le CGS. En effet, dans cet échantillon, d'autres pics appartenant à la structure de la chalcopyrite ont été observés. Ces pics sont cohérents avec les résultats rapportés par Ben Marai *et al.* [12]. En se basant sur ce que Izquierdo-Roca *et al.* [20] ont rapporté, le pic supplémentaire observé pour le CGS à environ 293 cm^{-1} a été attribué à la phase secondaire Cu_2Se . Il est intéressant de noter qu'un examen attentif des spectres DRX du CGS (Figure 4.4) révèle un petit pic autour de 26° compatible avec la phase Cu_2Se . Ce résultat est confirmé par Ben Marai *et al.* [12], Cho *et al.* [21] et Witte *et al.* [22].

4.2.1.3 Caractérisations optiques

A. Mesure de la transmission

Les performances optiques des couches minces de CIGS déposées à une température de substrat de 400 °C et à faible pression d'iode ont été évaluées par des mesures de transmission et de réflexion dans la gamme de 300 à 1800 nm au moyen d'un spectrophotomètre Bentham PVE300. Ce spectrophotomètre est interfacé à un ordinateur permettant l'acquisition, le stockage et le traitement des données de mesures à l'aide du logiciel UV Probe.

La figure 4.7 représente le spectrophotomètre utilisé dans le cadre de notre étude [23].

Le DTR6, situé sur une raille optique au sommet du système PVE300, peut être utilisé en reliant le faisceau de la sonde via le miroir mobile à 45° vers le plan horizontal.

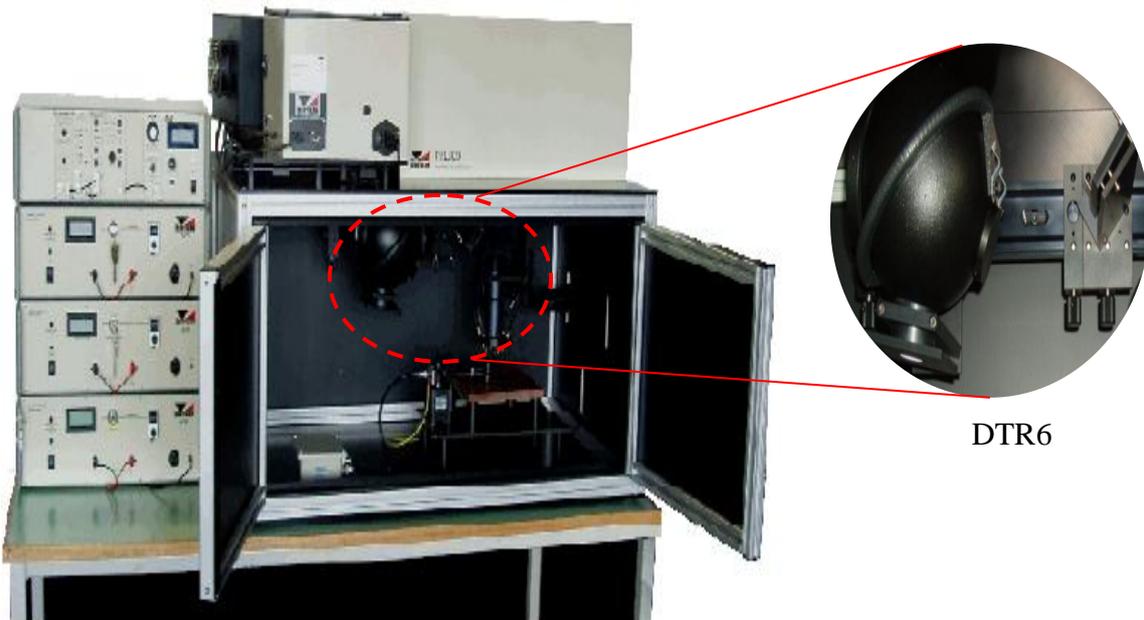


Figure 4.7 : Photo de la chambre PVE300 utilisé pour la caractérisation optique des échantillons.

La figure 4.8 représente l'enregistrement des courbes de transmission optique de nos échantillons.

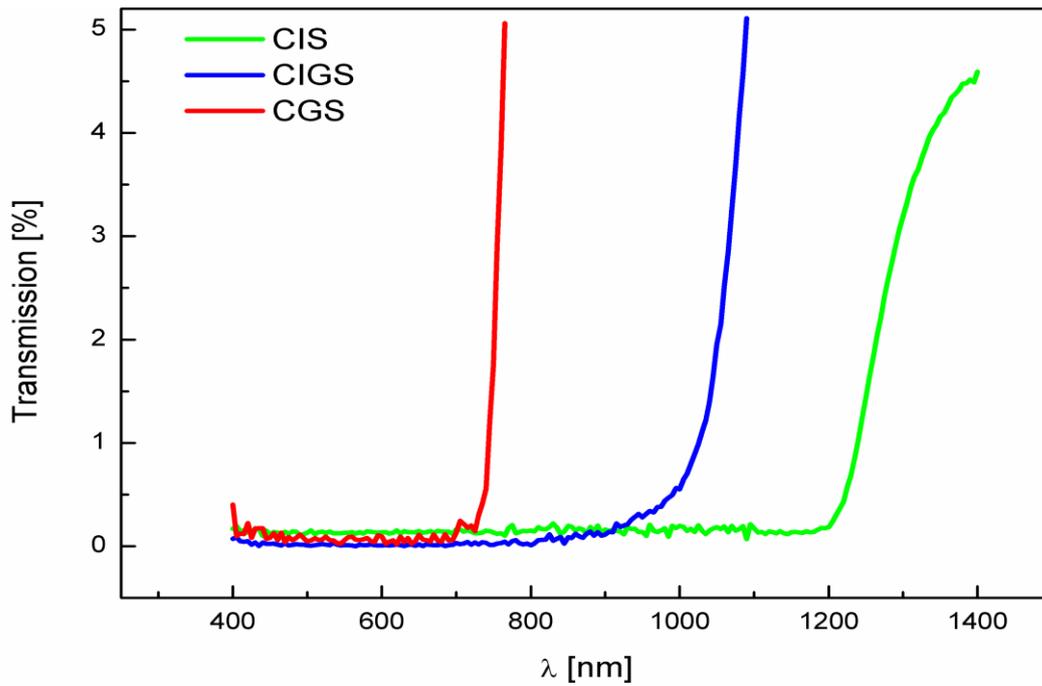


Figure 4.8 : Spectre de transmission optique de la couche mince de CIS déposée à $T=400^{\circ}\text{C}$

À partir de ce résultat, on peut dire que la transmission optique du dépôt est quasi-nulle dans le domaine du visible (400 - 750 nm), par contre elle tend à augmenter au-delà de cette région. Ce comportement optique reflète nettement une absorption importante par les échantillons élaborés dans le domaine du visible, souhaitable pour une application photovoltaïque.

B. Coefficient d'absorption

En utilisant des mesures de transmission et de réflexion, le coefficient d'absorption α a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{I-R}\right) \quad (4.1)$$

On se réfère ici à l'épaisseur estimée de la couche mince (Nos échantillons ont une épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$).

La Figure 4.9 présente le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de photons pour les trois échantillons.

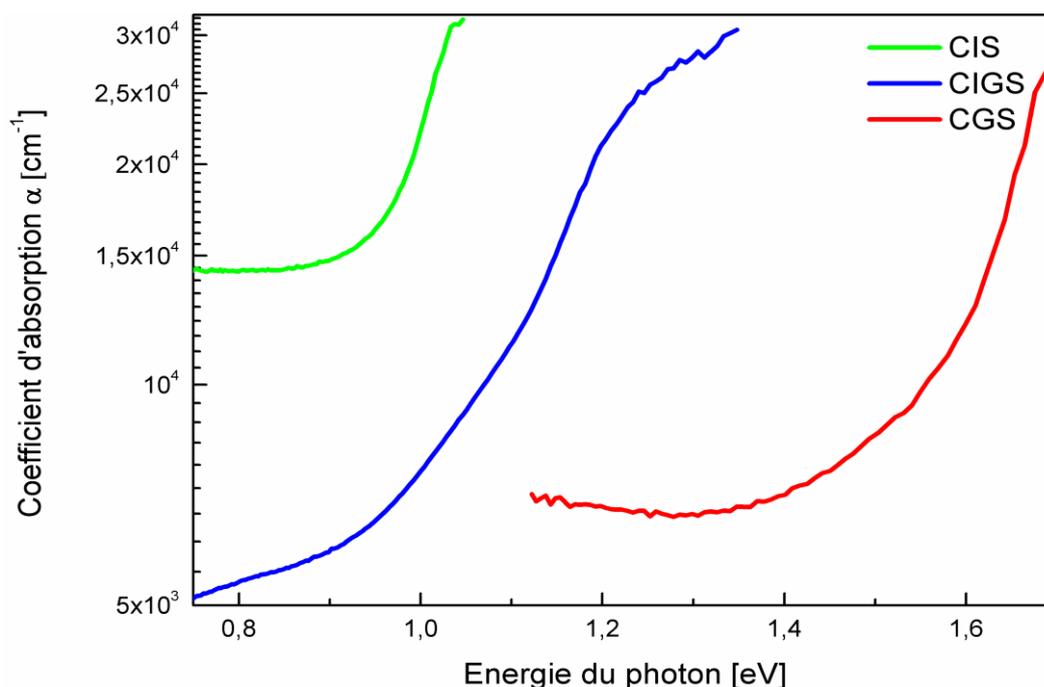


Figure 4.9 : Spectre du coefficient d'absorption optique de la couche mince de CIS

À partir de la Figure 4.9, les valeurs des coefficients d'absorption sont très élevées. Ces valeurs confirment le grand pouvoir d'absorption de la couche déposée de CIGS et sont en accord avec celles trouvées expérimentalement dans la littérature. Ainsi, une faible épaisseur de la couche mince déposée de CIGS, de l'ordre de $2 \mu\text{m}$, est suffisante pour absorber la majeure partie du rayonnement solaire dans le domaine du visible. Il faut ajouter qu'en raison de la présence de la couche de surface arrière d'origine inconnue présente dans nos échantillons, la transmission se dégrade, et ce même au-dessous de la bande interdite. Elles ne dépassaient pas 25%. Malgré cela, toutes les couches présentent un front d'absorption bien défini dans la plage de 700 à 1300 nm.

On peut également apercevoir un front d'absorption bien identifié et marqué, signe de la bonne qualité cristalline de la couche déposée, et ceci est en accord avec les résultats précédemment obtenus par DRX.

C. Détermination du gap optique

À partir des coefficients d'absorption calculés, les valeurs du gap optique peuvent être déduites. Comme le CIGS est un semiconducteur à gap direct, cette grandeur peut être évalué en traçant les courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (énergie de photons). La Figure 4.10 montre l'évolution de ces courbes

L'extrapolation linéaire de ces courbes donne une estimation de l'énergie de la bande interdite $E_g = 0,98, 1,12$ et $1,57$ eV pour le CIS, le CIGS et le CGS respectivement. Des valeurs de $1,04$ et $1,68$ eV ont été trouvés par Witte *et al.* [15,22] et $1,14$ eV par Contreras *et al.* [24] pour CIS, le CGS et le CIGS respectivement. Le décalage de nos résultats vers les énergies les plus faibles est prévisible pour des matériaux à forte densité de défauts. La valeur de $1,12$ eV de l'échantillon CIGS est proche de la valeur optimale requise pour un matériau absorbeur destiné à la conversion PV. L'énergie de gap du $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ peut être calculée à partir de la formule de Wei *et al.* [25] :

$$E_g(x) = (1-x)E_g^{\text{CIS}} + xE_g^{\text{CGS}} - bx(1-x) \quad (4.2)$$

Où x est le rapport $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ et le coefficient de flexion, b est d'environ $0,21$ eV. Pour $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})=0,3$, comme pour notre échantillon CIGS, $E_g = 1,13$ eV. Ce résultat est en bon accord avec la valeur extrapolée.

Siebentritt *et al.* [26] et Theodoropoulou *et al.* [19] ont également trouvé des valeurs similaires pour le CIS et le CIGS.

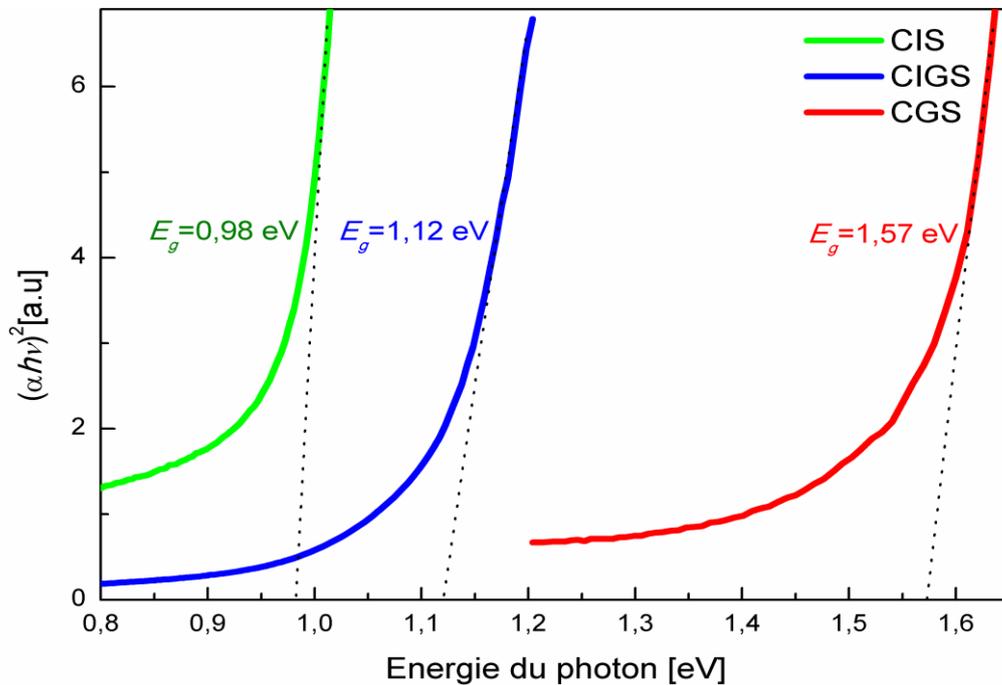


Figure 4.10 : $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie photonique hv des différentes couches.

D. La photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est l'une des méthodes expérimentales les plus utilisées dans l'exploration de la photochimie et de la photophysique.

Nos mesures ont été effectuées par la technique Lock-In standard. La Figure 4.11 schématise le dispositif expérimental utilisé dans la mesure des spectres PL.

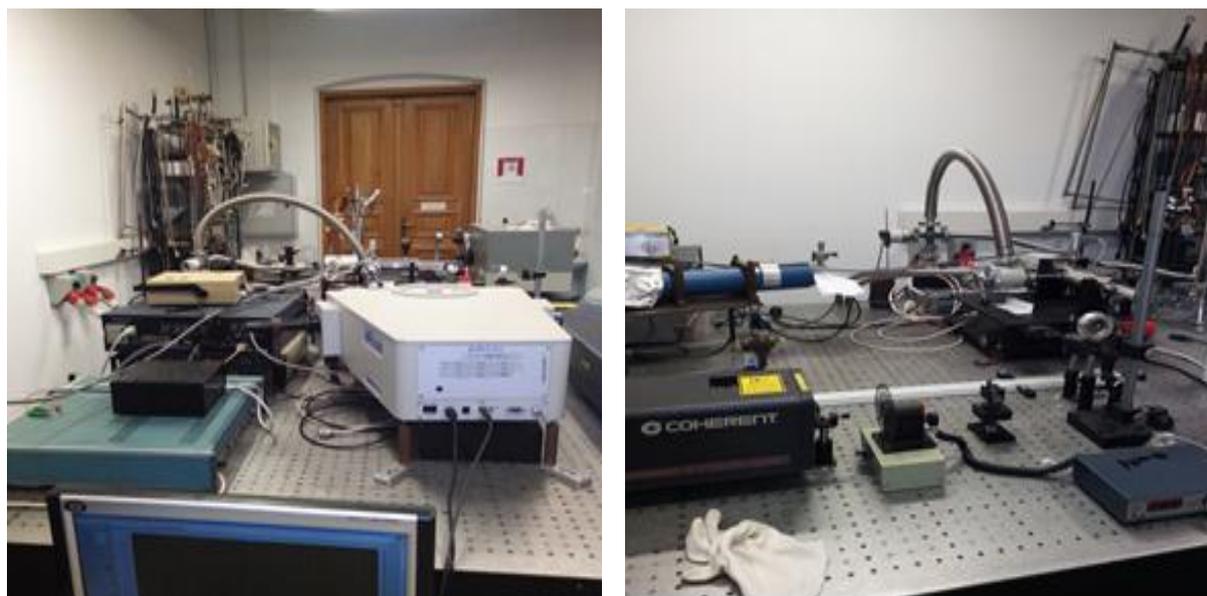


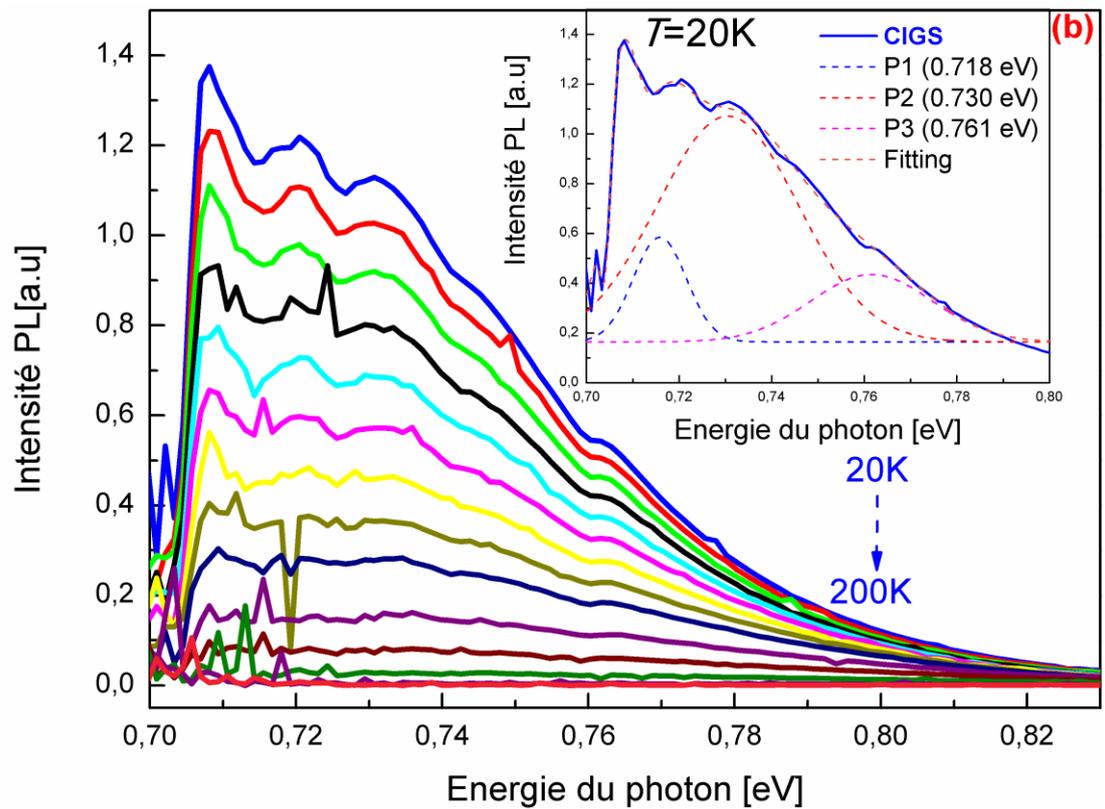
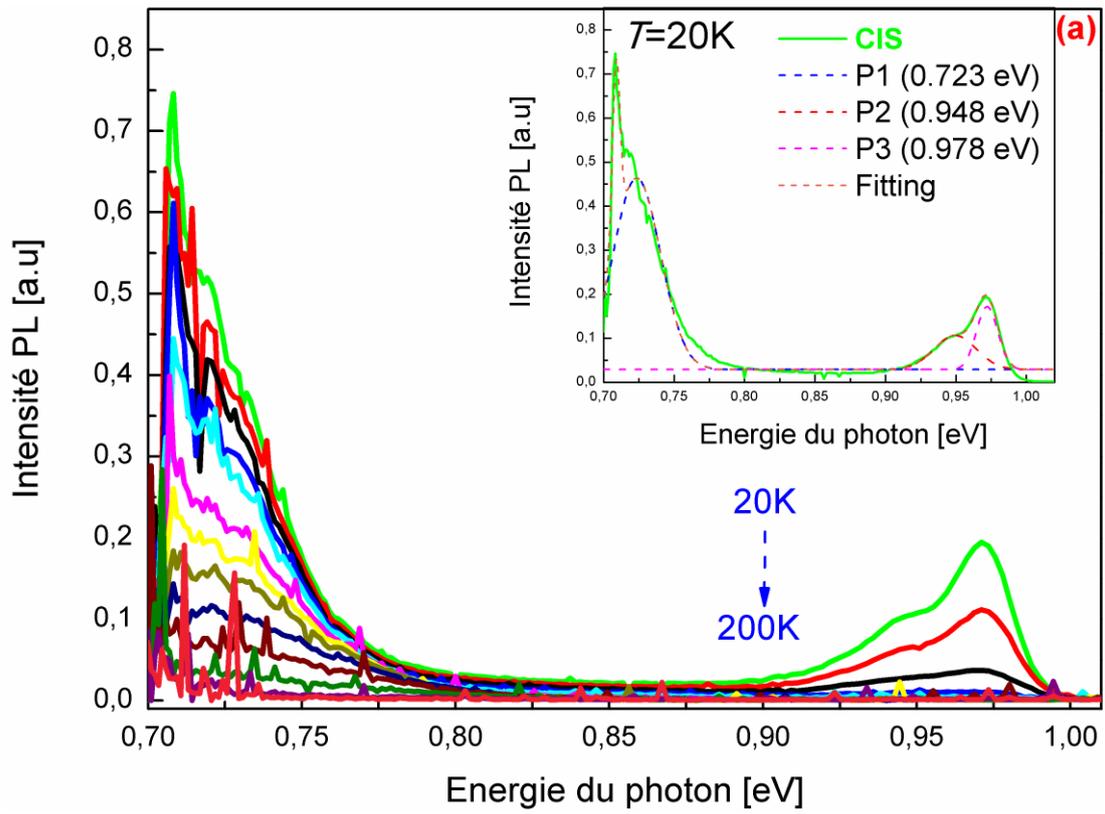
Figure 4.11 : Dispositif expérimental de mesure des spectres PL.

La Figure 4.12 représente un spectre PL de couches minces de CIGS de diverses compositions dans l'intervalle de température de 20 à 200 K. Aucune émission de la partie à haute énergie (proche de la bande interdite) n'a été observée dans la plupart des échantillons. Chaque fois que le signal proche de la bande interdite était observé, il consistait en de larges pics se chevauchant. Un exemple est illustré à la Figure 4.12(a) pour l'échantillon CIS. Selon Siebentritt *et al.* [26], sa forme et sa position sont typique pour le CIS pauvre en Cu, tandis que l'intensité du signal est très faible par rapport aux émissions typiques mesurées dans les couches CIGS élaborés par la méthode de co-évaporation standard [8]. Une caractéristique des spectres PL de nos échantillons est la présence des signaux liés aux défauts de faibles énergies. Il domine le spectre pour tous les échantillons et, dans la plupart d'entre eux, il est le seul à être détecté. A titre d'indication, dans le cas d'un échantillon CGS, un pic très important autour de 1eV est observé alors qu'aucune émission à proximité de la bande interdite n'a été détectée.

Des analyses typiques plus détaillées des pics des spectres PL sont décrites dans les courbes encadrées de la Figure 4.12. Elles montrent les données expérimentales (ligne orange) et les résultats de l'ajustement à la distribution Gaussienne (lignes en pointillés) à $T = 20$ K. Dans le cas du spectre du CIS, la déconvolution de deux pics qui apparaissent à proximité de la bande interdite a fourni des valeurs de 0,948 eV et 0,978 eV. Ces émissions sont généralement attribuées à une transition de capture d'un électron libre par un ion (Free-Bound transition : FB) ou à une transition donneur-accepteur (DA). Siebentritt [26] a montré que la position exacte de ces signaux (P2 et P3) dépendait de la déviation par rapport à la stœchiométrie. Le décalage vers des énergies plus basses et l'élargissement du spectre avec une déficience en cuivre était observé et attribué à une augmentation des potentiels électrostatiques fluctuants. L'émission basse énergie P1 était trop proche de la limite spectrale du détecteur Ge, ce qui rendait la déconvolution impossible. Ce pic a été attribué à la transition des paires donneur-accepteur (DAP) [27].

Dans la couche mince de CIGS avec 30% de gallium, une faible émission s'est déplacée vers une énergie plus élevée, nous avons donc pu effectuer la déconvolution de ces signaux. L'analyse a fourni des valeurs maximales (courbes encadrées de la Figure 4.12 (b)), égales à 0,718 eV, 0,73 eV et 0,761 eV. Ces pics ont été affectés à la transition DAP. Les émissions de PL typiques autour de 0,95 eV et 1 eV et qui sont attribuées aux transitions FB impliquant des antisites In_{Cu} ou des lacunes de Cu (In_{Cu} et V_{Cu}) [28-31] n'ont pas été observées dans notre échantillon CIGS.

Les spectres PL de CGS sont montrés sur la Figure 4.12(c). Des pics autour de 0,827 eV et 0,981 ont été observés, aucune émission impliquant des défauts superficiels n'a été détectée. L'émission de défauts profonds à des énergies légèrement supérieures (1,10 eV et 1,24 eV) a été également observée dans les échantillons CGS riches en Cu épitaxiés et rapporté par Spindler *et al.* [32]. Il a été attribué à de profondes transitions de type "donneur-accepteur" impliquant un accepteur et deux états donneurs différents. Selon Spindler *et al.* [32], ces donneurs profonds ont été attribués à deux états de défauts antisites, Ga_{Cu} et $\text{Ga}_{\text{Cu}}^{2-}$. Ces deux transitions profondes ont été observées dans notre échantillon près de 0,827 eV (DDA1) et 0,981 eV (DDA2) et ont été ajustées avec des distributions Gaussiennes avec des valeurs de FWHM de 192 meV et 202 meV respectivement, comme indiqué dans la courbe encadrée de la Figure 4.12(c).



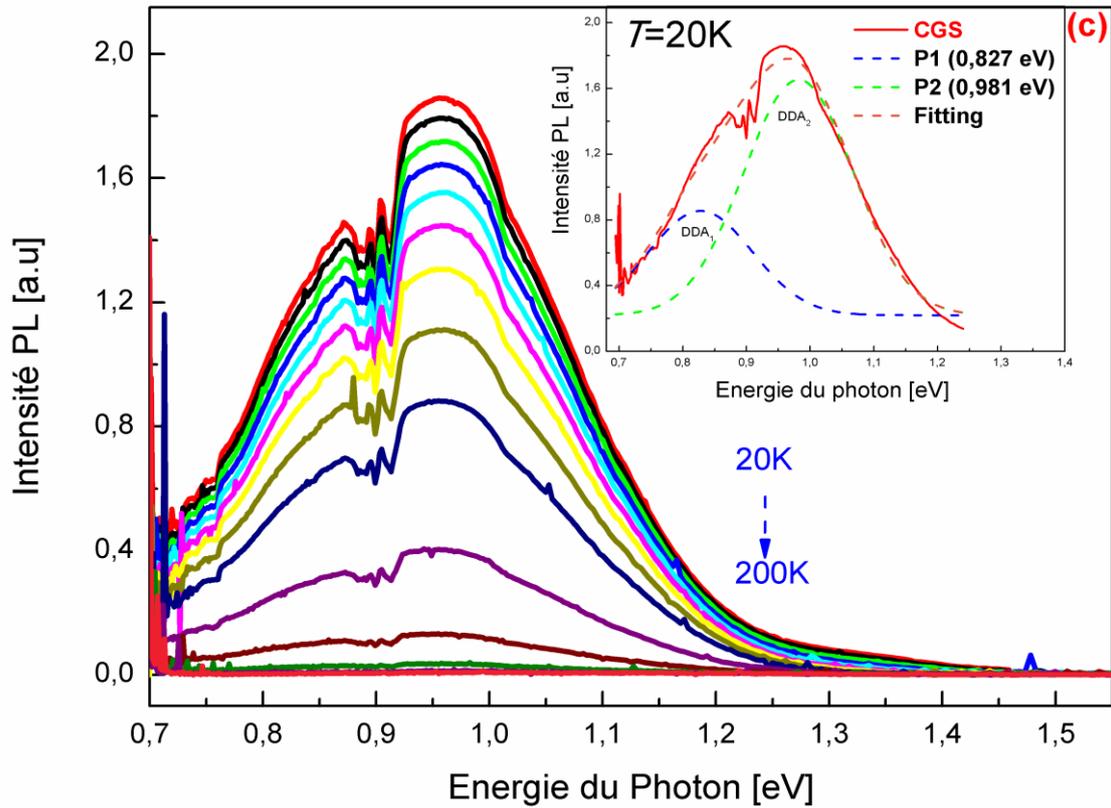


Figure 4.12 : Spectres PL de couches minces de CIGS à des températures comprises entre 20 K et 200 K. Les insertions sont le résultat approprié des bandes profondes du spectre PL à 20 K en utilisant la distribution Gaussienne.

Il convient de noter que les émissions de PL très profondes se décalent vers les énergies les plus faibles avec une teneur en gallium décroissante dans nos échantillons : pic en dessous de 0,7 eV pour le CIS, 0,72 eV-0,76 eV pour le CIGS et 0,82 eV-0,98 eV pour le CGS.

Pour des analyses plus quantitatives, la dépendance en fonction de la température des grandeurs d'émission est illustrée dans la Figure 4.13 où nous utilisons la fonction de distribution de Boltzmann suivante:

$$\frac{1}{1+T^{3/2}} \sum a_i e^{-E_{ai}/k_B T}$$

Où E_a est l'énergie d'activation de la porteuse, k_B la constante de Boltzmann et T la température. L'intensité PL à hautes températures est alors donnée par la formule suivante:

$$I(E) \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

La Figure 4.13 représente l'intensité de PL en fonction de la température dans la gamme de 20 à 160 K pour les échantillons CIGS à différentes compositions. L'intensité totale des pics est évaluée par intégration des pics P1 dans le cas du CIS, P2 dans cas du CIGS et P2 dans le cas CGS. Pour $T < 60$ K, la forme de la ligne reste constante et elle est plus large dans la partie basse énergie. Pour $T \geq 60$ K, les courbes commencent à baisser légèrement et elles ont tendance à suivre une ligne droite à l'échelle semi-logarithmique. Dans cette gamme, les spectres PL présentent un élargissement important de la partie haute énergie. Ces caractéristiques impliquent qu'à $T > 60$ K, les porteurs ont atteint l'équilibre thermique alors qu'à $T < 60$ K, les porteurs ne sont pas thermalisés.

Les énergies d'activation ont été extraites à partir des ajustements linéaires de la pente à haute température et elles sont inférieures à celles trouvées dans les références [26,32]. Nous attribuons ces différences au matériau CGS qui présente une grande densité de défauts avec des fluctuations potentielles plus prononcées que les échantillons épitaxiés étudiés dans [26].

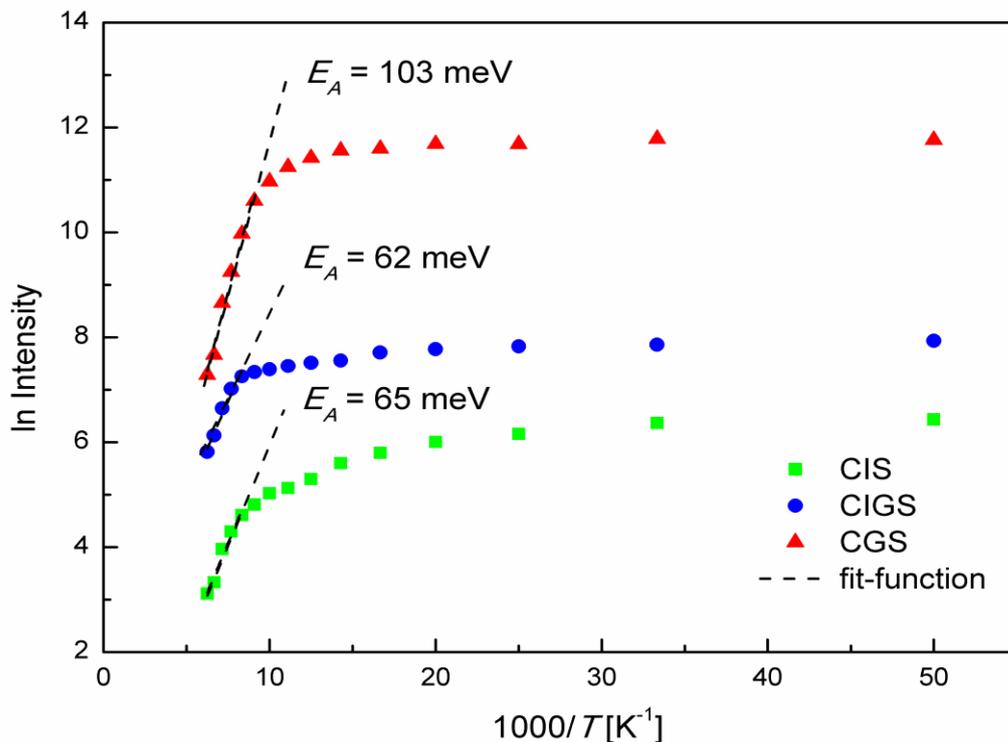


Figure 4.13: Logarithme de la surface du pic en fonction de la température pour les échantillons CIGS à différentes compositions. Les ajustements linéaires à haute température sont représentés (lignes droites) avec les énergies d'activation correspondantes.

4.3 Conclusion

Les couches de CIGS élaborées sur des substrats SnO₂:F par la technique CSVT ont été étudiées par plusieurs méthodes structurales et optiques. L'analyse DRX a révélé la présence de la structure chalcopyrite avec un pic dominant (112). La diminution des constantes de réseau a été observée avec l'augmentation de la concentration de Ga. Les études Raman indiquent le déplacement du pic vers une valeur plus élevée avec l'augmentation de la teneur en Ga et permettent de détecter la présence de la phase secondaire Cu₂Se dans l'échantillon CGS. Les énergies de la bande interdite des échantillons étudiés est d'environ 0,98, 1,12 et 1,57 eV pour le CIS, le CIGS et le CGS respectivement. Elles sont décalées vers les plus faibles énergies comparées aux données de la littérature [15,22,24], indiquant un élargissement des bandes lié aux défauts, en particulier dans le cas des échantillons CGS. La caractéristique la plus importante de l'étude PL était l'observation de l'émission liée au processus DAP prévalant sur les transitions libres liées aux basses températures dans les composés CIGS. C'est un signe d'une concentration exceptionnellement grande de défauts profonds dans les matériaux étudiés.

Les résultats rapportés ont montré la possibilité d'obtenir des couches minces ayant de bonnes propriétés morphologiques, structurales, électriques, et optiques potentiellement adaptées à une application PV.

Enfin, on peut dire que les résultats des mesures XRD et Raman confirment une bonne qualité cristalline et compositionnelle des échantillons CIS et CIGS obtenus par CSVT. Seulement dans la couche CGS, une contribution de la phase secondaire Cu₂Se a été détectée. Cependant, l'intensité de la photoluminescence est beaucoup plus faible dans tous les échantillons que dans le cas des absorbeurs utilisés dans les dispositifs CIGS efficaces [8,33], ce qui indique une domination des transitions non radiatives. Les spectres présentent plutôt une émission à partir de niveaux très profonds alors que les transitions typiques impliquant des états peu profonds sont pratiquement absentes. De plus, on peut dire que la totalité des résultats de notre étude témoignent de la faisabilité d'obtention de couches minces de CIGS, répondant aux critères de conversion photovoltaïque, avec un procédé à la fois peu coûteux et facile à manipuler.

4.4 Bibliographie

- [1] P. Jackson *et al.*, “Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%,” *Phys. Stat. Sol.*, vol. 4, pp. 28–31, 2014.
- [2] K. Rui *et al.*, “New World Record Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin Film Solar Cell Efficiency Beyond 22%,” *IEEE 43rd Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 1287–1291, 2016.
- [3] M. Nouri, K. Djessas, J. L. Gauffier, L. El Mir, and S. Alaya, “Effect of the growth temperature on the structural, morphological and electrical properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ layers grown by CSVT technique,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7088–7093, 2008.
- [4] M. Nouri, Z. Ben Ayadi, K. Khirouni, S. Alaya, K. Djessas, and S. Yapi, “Effect of substrate temperature and source grain size on the structural and electrical properties of CSVT grown Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 5–8 SPEC. ISS., pp. 1002–1006, 2007.
- [5] G. Massé, K. Djessas, C. Monty, and F. Sibieude, “Morphology of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes,” *Thin Solid Films*, vol. 414, pp. 192–198, 2002.
- [6] C. Insignares-Cuello *et al.*, “Combined Raman scattering/photoluminescence analysis of Cu(In,Ga)Se₂ electrodeposited layers,” *Sol. Energy*, vol. 103, pp. 89–95, 2014.
- [7] A. Bouloufa, K. Djessas, and D. Todorovic, “Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 82–87, 2009.
- [8] M. Pawlowski, P. Zabierowski, R. Bacewicz, H. Marko, and N. Barreau, “Photoluminescence as a tool for investigations of the junction region in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7328–7331, 2011.
- [9] A. Bouloufa, “Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ par Spectroscopie Photoacoustique,” Thèse de doctorat d'Etat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2007.

- [10] J. Olejníček *et al.*, “A non-vacuum process for preparing nanocrystalline $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ materials involving an open-air solvothermal reaction,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 1, pp. 8–11, 2010.
- [11] B. Vidhya, S. Velumani, J. A. Arenas-Alatorre, A. Morales-Acevedo, R. Asomoza, and J. A. Chavez-Carvayar, “Structural studies of mechano-chemically synthesized $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ nanoparticles,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 216–221, 2010.
- [12] A. Ben Marai, J. Ben Belgacem, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, and S. Alaya, “Structural and optical properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Nanoparticles synthesized by solvothermal route,” *J. Alloys Compd.*, 2015.
- [13] A. Urbaniak, M. Pawłowski, M. Marzantowicz, T. Sall, and B. Marí, “Opto-electrical characterisation of In-doped SnS thin films for photovoltaic applications,” *Thin Solid Films*, vol. 636, no. June, pp. 158–163, 2017.
- [14] J. Claypoole *et al.*, “Characterization of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) films with varying gallium ratios,” *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 873–877, 2016.
- [15] W. Witte *et al.*, “Gallium gradients in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells,” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 23, pp. 717–733, 2015.
- [16] V. Izquierdo-Roca *et al.*, “Process monitoring of chalcopyrite photovoltaic technologies by Raman spectroscopy: an application to low cost electrodeposition based processes,” *New J. Chem.*, vol. 35, no. 2, pp. 453, 2011.
- [17] X. Fantané *et al.*, “Investigation of compositional inhomogeneities in complex polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ layers for solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 26, 2009.
- [18] Y. Liu, D. Kong, J. Li, C. Zhao, C. Chen, and J. Brugger, “Preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Thin Film by Solvothermal and Spin-coating Process,” *Energy Procedia*, vol. 16, pp. 217–222, 2012.
- [19] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, N. Rega, S. Siebentritt, and M. C. Lux-Steiner, “Raman and photoreflectance study of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ epitaxial layers,” *Thin Solid*

- Films*, vol. 511–512, pp. 690–694, 2006.
- [20] V. Izquierdo-Roca *et al.*, “Raman microprobe characterization of electrodeposited S-rich $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ for photovoltaic applications: Microstructural analysis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 10, 2007.
- [21] A. Cho *et al.*, “The growth of Cu_{2-x}Se thin films using nanoparticles,” *Thin Solid Films*, vol. 546, pp. 299–307, 2013.
- [22] W. Witte, R. Kniese, and M. Powalla, “Raman investigations of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ thin films with various copper contents,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 2, pp. 867–869, 2008.
- [23] “PVE 300 Photovoltaic Device Characterisation System,” *User Man.*, vol. 44, United Kingdom.
- [24] M. A. Contreras *et al.*, “Diode characteristics in state-of-the-art $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 13, no. 3, pp. 209–216, 2005.
- [25] S. H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, “Effects of Ga addition to CuInSe_2 on its electronic, structural, and defect properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 24, pp. 3199–3201, 1998.
- [26] S. Siebentritt, N. Rega, A. Zajogin, and M. C. Lux-Steiner, “Do we really need another PL study of CuInSe_2 ?,” *Phys. Status Solidi C Conf.*, vol. 1, no. 9, pp. 2304–2310, 2004.
- [27] K. Töpfer *et al.*, “Photoluminescence of CuInS_2 thin films and solar cells modified by postdeposition treatments,” vol. 482, no. 1997, pp. 23–26, 2013.
- [28] J. Parravicini, M. Acciarri, M. Murabito, A.L. Donne, A. Gasparotto, and S. Binetti. “In-depth photoluminescence spectra of pure CIGS thin films,” *Applied Opt.*, vol. 57, no. 8, pp. 1849–1856, 2018.
- [29] J. Yang *et al.*, “Structural defects and recombination behavior of excited carriers in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells,” vol. 6, pp 85215-85227, 2016.
- [30] S. Shirakata and T. Nakada, “Photoluminescence and time-resolved photoluminescence

- in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells,” *Phys. Status Solidi*, vol. 6, no. 5, pp. 1059–1062, 2009.
- [31] Y. Liao *et al.*, “Observation of unusual optical transitions in thin-film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells” , *Opt. Society of America* ,vol. 20, pp. 1059–1062, 2012.
- [32] C. Spindler, D. Regesch, and S. Siebentritt, “Revisiting radiative deep-level transitions in CuGaSe₂ by photoluminescence,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 3, 2016.
- [33] M. Pawlovski, P. Zabierowski, R. Bacewicz, and N. Barreau, “In fl uence of Ga-notch position on recombination processes in Cu(In,Ga)Se₂ -based solar cells investigated by means of photoluminescence,” vol. 535, pp. 336–339, 2013.



*Conclusión
générale*

Conclusion générale

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été guidé par une idée principale : la mise en forme de composés $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) en couches minces à partir d'un nouveau procédé de dépôt à faible coût et respectueux de l'environnement. Pour faire face à ce verrou, nous nous étions fixés dans ce travail deux objectifs principaux : le premier était de synthétiser un matériau CIGS homogène et stœchiométrique. Le second était de mettre en œuvre un procédé de dépôt original peu onéreux et simple pouvant relever le défi d'élaborer des couches minces de CIGS dépourvues de phases secondaires et répondant efficacement aux critères de la conversion photovoltaïque.

L'absorbeur CIGS est déposé sur des substrats $\text{SnO}_2:\text{F}$ à partir de sources en pastilles constituées de poudre dont la taille de grains est $< 40 \mu\text{m}$. Le matériau de départ est un lingot massif obtenu par refroidissement lent du bain fondu. La technique de dépôt utilisée est originale et à faible coût. Elle est basée sur le principe de la CSVT en réacteur horizontal. Pour obtenir des épaisseurs de couches de l'ordre de 2 à 3 μm (épaisseur optimale pour un absorbeur), les températures de substrat varient entre 400 °C et 530 °C et la durée de dépôt est de 30 mn.

Nous avons également présenté les enjeux et les principes de la synthèse par le procédé CSVT; Cette technique de dépôt repose sur les mêmes principes que la technique de CVD mais diffère de celle-ci par le fait que la distance qui sépare le substrat et la source est de l'ordre de quelques millimètres pour la CSVT tandis qu'elle est de plusieurs centimètres pour la CVD. Cette faible distance confère à la CSVT beaucoup d'avantages tels qu'un gain de matière (taux de dépôt élevé et faible perte de matière) et une grande homogénéité des couches.

Les résultats obtenus montrent que les couches minces de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ (CIGS) sont très homogènes et de bonne qualité cristalline. Les compositions chimiques sont très proches de la stœchiométrie, malgré la déficience en sélénium de la source évaporée. Ceci démontre bien un des points forts de ce protocole de dépôt. Les conditions expérimentales de dépôt ont été optimisées pour une température de substrat de 400 °C et une pression d'iode de l'ordre de 0.03 atm. La morphologie en surface des couches élaborées obtenues par le MEB affirme également une bonne cristallisation du dépôt, les cristallites sont soudées dont les grains sont

bien agglomérés et leurs tailles peuvent être estimées (des tailles de grains inférieures à 40 μm), ce qui est très souhaitable pour une couche mince absorbante destinée à une application PV.

En outre, Les caractéristiques structurales des échantillons considérés ont également été étudiées par diffraction aux rayons X et spectroscopie Raman. On distingue principalement une orientation préférentielle suivant la direction (112) observée par diffraction aux rayons X. Ces analyses ont montré la formation des couches minces dépourvues phases secondaires pour des échantillons avec $x = 0$ et 0,3. Par contre, la présence d'une phase secondaire Cu_2Se dans l'échantillon CGS ($x=1$) a été révélé et ceci a été confirmé par la spectroscopie Raman et la raie attribué au mode A1 à environ 175 cm^{-1} , détectée dans le CIS et le CIGS, n'a pas été détectée dans le CGS. En plus, dans ce dernier échantillon, d'autres pics appartenant à la structure de la chalcopyrite ont été observés. Le pic supplémentaire observé pour les CGS à environ 293 cm^{-1} a été attribué à la phase secondaire Cu_2Se et qui été observé auparavant par de DRX de la CGS autour de 26° . Cependant, Il s'est avéré que la présence de phases secondaires dans le CIGS affecte significativement ses propriétés optiques et électriques, d'où la nécessité de contrôler rigoureusement la stœchiométrie lors de la synthèse. Le choix de la CSVT pour la synthèse du CIGS ($x=0,3$) dans ce travail est en partie motivé par ce challenge d'élaborer des couches minces dépourvues de phases secondaires.

Les performances optiques des couches minces de CIGS ont été évaluées en mesurant les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 1800 nm. Ces derniers ont montré une bonne absorbance du dépôt dans le domaine du visible. Un coefficient de plus de 10^4 cm^{-1} a été également déduit pour tous les échantillons et des gaps optiques aux alentours de 0,98, 1,12 et 1,57 eV ont été déterminés, pour CIS, CIGS et CGS respectivement.

Les spectres PL de couches minces de CIGS ont été évalués dans l'intervalle de température de 20 à 200 K. Des signaux liés aux défauts de faibles énergies ont été déduits. Un pic très important dans le CGS autour de 1eV est observé alors qu'aucune émission de la partie à haute énergie n'a été observée dans la plupart des échantillons. Pour des analyses plus détaillées, une distribution Gaussienne à $T = 20\text{K}$ a été étudiée. Dans le cas du spectre du CIS, des émissions à des valeurs de 0,948 eV et 0,978 eV ont été attribuées à une transition librement liée (FB) ou à une transition donneur-accepteur (DA). Tandis que, l'analyse des spectres du CIGS ($x = 0,3$) a fourni des valeurs maximales égales à 0,718 eV, 0,73 eV et 0,761 eV. Ces pics ont été affectés à la transition des paires donneur-accepteur (DAP). Par

ailleurs, les spectres PL du CGS ont montré des pics autour de 0,827 eV(DDA1) et 0,981 eV (DDA2) et qui sont attribués à deux états donneurs profonds de défauts antisites, Ga_{Cu} et Ga_{Cu}^{2-} . Ils ont été ajustés avec des distributions Gaussiennes avec des valeurs de FWHM de 192 meV et 202 meV respectivement.

En résumé, dans le cadre de cette thèse, les divers résultats obtenus affirment la faisabilité d'élaborer des couches minces CIGS par la CSVT. Cette approche associant à la fois un procédé économique, respectueux de l'environnement et pouvant relever le défi d'élaborer des couches minces de CIGS dépourvues de phases secondaires. Ceci a permis donc de réduire davantage le coût du procédé.

En perspectives, il serait très intéressant d'utiliser des absorbeurs de CIGS obtenus par la CSVT pour réaliser des cellules solaires dans la configuration de type : ZnO:Al/ZnO/In₂S₃/CIGS/SnO₂:F/Verre. D'autres efforts dans cet axe sont nécessaires pour améliorer les performances, la reproductibilités et la stabilité de ces absorbeurs et d'envisager de nouveaux matériaux moins coûteux tels que le Cu₂ZnSn(S,Se)₄ et le Cu₂Sn(S,Se)₃ et qui sont abondants dans la nature.



Production

scientifique

Production scientifique

Publication

- **H. Tassoult**, A. Bouloufa, M. Pawlowski, and M. Igalson, “Structural and photoluminescent properties of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films prepared by close-spaced vapor transport technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 88, pp. 167–172, 2018.

Communications

- **H. Tassoult**, A. Bouloufa “The performance of $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}$ type solar cell under influence of CdS buffer layer thickness and series resistance RS”, The 2014 international conference on theoretical Mechanics and Applied Mechanics, March 15th-17th, 2014 Venice, Italy.
- Bouloufa, K. Djassas et **H. Tassoult** “Application de la technique CSVT dans la caractérisation du $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en couches minces pour des applications en cellules solaires”, 11th International Meeting on Energetical Physics SIPE’11, January 16th-17th 2013, Béchar, Algeria
- **H. Tassoult**, A. Bouloufa “La caractéristique courant-tension et le rendement quantique de la cellule solaire de type $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}$ en fonction de la variation de ces paramètres”, 3^{ème} journée d’étude des doctorants JDoc’13, 22 Avril 2013, Sétif, Algeria.
- **H. Tassoult**, A. Bouloufa “Caractérisation des couches minces $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ élaborées par la technique CSVT”, 2^{ème} journée d’étude des doctorants JDoc’12, 22 Avril 2012 Sétif, Algeria.
- Bouloufa, A. Menter et **H. Tassoult** “Photovoltaic parameters extraction of $\text{InGaP}/\text{InGaAs}/\text{Ge}$ triple junction solar cell for space applications”, First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-1), November 21st- 25th 2011, Marrakech, Morocco.

- Bouloufa, K. Djassas et **H. Tassoult** "Effect of annealing conditions on optical properties of $\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$ thin films absorbers for heterojunction solar cells", First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-1), November 21st- 25th 2011, Marrakech, Morocco.
- Bouloufa, K. Djassas et **H. Tassoult** "Caractérisation of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films grown by CSVT technique for cells applications", First International Conference on New Material and Active Devices NMCA 2011, May 23rd-25th 2011, Oum El-Bouaghi, Algeria.

التطور الأخير للهياكل الضوئية هو أصل العديد من الدراسات التي تجري حاليا على الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة القائمة على مركبات الكوبالرايت (CIGS) $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. تم توجيه العمل البحثي المقدم في هذه المخطوطة بفكرة رئيسية هي: تشكيل مركبات الأغشية الرقيقة (CIGS) $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ بواسطة تقنية جديدة غير مكلفة ومحافظة للبيئة. تعتمد هذه التقنية على مبدأ نقل البخار الكيميائي قصير المدى في مفاعل مغلق (CSVT). لمواجهة هذا التحدي، ركزنا في هذا العمل من أطروحة على هدفين رئيسيين. الأول هو تجميع مادة CIGS غير مكلفة. والثاني هو تنفيذ عملية ترسيب أصلي وبسيط يمكن أن تفي بتحدي تطوير طبقات رقيقة من CIGS بدون مراحل ثانوية وتحقيق معايير التحويل الكهروضوئي. أظهر تشخيص مادة الامتصاص بالقياسات الهيكلية (EDS، RDX و Raman) والقياسات البصرية عدة مستويات من العيوب المنفصلة الموجودة في المادة.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية، طبقات رقيقة، $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ، CSVT، لمعان ضوئي، مطيافية رامان، DRX

Résumé

Le développement récent des structures photovoltaïques est à l'origine de nombreuses études qui sont actuellement entreprises sur les cellules solaires en couches minces à base des composées chalcopyrites $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS). Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été guidé par une idée principale: l'élaboration de composés $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) en couches minces à partir d'un nouveau procédé de dépôt à faible coût et respectueux de l'environnement. Il est basé sur le principe de transport chimique en phase vapeur à courte distance dans un réacteur fermé (CSVT). Pour faire face à ce verrou, nous nous étions fixés dans ce travail de thèse deux objectifs principaux : le premier était de synthétiser un matériau CIGS de bonne qualité. Le second était de mettre en œuvre un procédé de dépôt original et simple pouvant relever le défi d'élaborer des couches minces de CIGS dépourvues de phases secondaires et répondant efficacement aux critères de la conversion photovoltaïque. La caractérisation du matériau absorbant par des mesures structurales (MEB, EDS, RDX et spectroscopie Raman) et des mesures optiques ont révélé plusieurs niveaux de défauts discrets présents dans le matériau.

Mots clés : Cellule solaire, couches minces, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CSVT, photoluminescence, spectroscopie Raman, DRX.

Abstract

The recent development of photovoltaic structures is at the origin of numerous studies currently being undertaken on thin film solar cells based on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) chalcopyrite compounds. The research work presented in this manuscript was guided by a main idea: the elaboration of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) thin-film compounds from a new environmentally friendly and low-cost deposition process. It is based on the principle of close-spaced chemical vapor transport in a closed reactor (CSVT). To face this problem, this thesis focused on two objectives: The first was to synthesize a good quality CIGS material. The second was to implement an original and simple deposition process that could meet the challenge of developing thin layers of CIGS without secondary phases and effectively meeting the criteria of photovoltaic conversion. The characterization of the absorber material by structural measurements (MEB, EDS, RDX and Raman spectroscopy) and optical measurements has revealed several levels of discrete defects present in the material.

Keywords: Solar cell, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, thin films, CSVT, photoluminescence, Raman spectroscopy, XRD.



Structural and photoluminescent properties of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films prepared by close-spaced vapor transport technique



Houda Tassoult^{a,b,c,*}, Abdesselam Bouloufa^{a,b}, Marek Pawlowski^d, Malgorzata Igalson^d

^a Laboratory of Electrochemical and Materials (LEM), Ferhat Abbas-Sétif-1 University, Sétif, 19000, Algeria

^b Electronics Department, Faculty of Technology, Ferhat Abbas-Sétif-1 University, Sétif, 19000, Algeria

^c Unité de Développement des Équipements Solaires, UDES, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, 42004 Tipaza, Algeria

^d Warsaw University of Technology, Faculty of Physics, Semiconductor Division, Koszykowa 75, 00-662 Warszawa, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

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

CSVT

Photoluminescence

Raman spectroscopy

XRD

ABSTRACT

$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) ($x = 0$, $x = 0.3$ and $x = 1$) absorber layers were deposited onto transparent conducting oxide (SnO_2) substrates using close-spaced vapor transport technique (CSVT). The aim of this work was to assess the quality of CIGS absorber films with various gallium contents. Composition found by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) showed that the investigated samples were Cu-poor and $\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$ thin film had a composition close to 0.3 as planned. The structural properties were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD) and Raman spectroscopy, while optical properties were investigated by measuring transmittance and photoluminescence spectroscopy. It was found that all investigated samples crystallize with (112) as a preferential crystallographic direction. The shift of the XRD peaks towards a higher value of 2θ with the increase of Ga composition was observed. The grain size determined from the width of 112 XRD peak was within 40–75 nm range with no clear correlation with Ga content. Raman spectra of samples with $x = 0$ and 0.3 featured mainly a peak assigned to the A_1 mode at about 175 cm^{-1} . In CuGaSe_2 the secondary Cu_2Se phase was detected both by XRD and Raman. The band gap as evaluated by optical transmission measurement is shifted towards lower than expected values due to substantial defect-related bands broadening. A large concentration of defects in the samples was also confirmed by low or absent PL signal in the vicinity of the bandgap, while the emission due to deep defects was prevailing in the spectrum. The optoelectronic properties as indicated by photoluminescence have to be improved if CSVT method of absorber preparation is to be used more widely in photovoltaics.

1. Introduction

Among thin film solar cells, the $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ - and CdTe -based ones exhibit the highest efficiency [1]. Recently, Kamada et al. [2] achieved a new world record efficiency of 22.8% for CIGS thin-film solar cells in laboratory scale cells by substituting the ZnO/CdS buffer with optimized $(\text{Zn,Mg})\text{O}/\text{Zn}(\text{O,S,OH})$ buffer layers. The drawback of CIGS technology is rather complicated absorber preparation technology; therefore other methods are studied with the aim of finding the cheapest, possibly non-vacuum and easy to upscale fabrication method while still preserving the high efficiency of the devices. Close-spaced vapor transport (CSVT) is an easy process of thin films fabrication which is not only a technique suitable for large-scale module production but also the one with the potential to yield high module efficiencies [3–5]. However, not much work has been done up to now on CIGS absorbers obtained by CSVT technique used to investigate their

properties and opto-electronic quality as a function of gallium.

The structural quality of the films might be revealed using X-ray diffraction spectroscopy and Raman spectroscopy while photoluminescence (PL) is a non-destructive tool providing insight into their optoelectronic quality in terms of concentration of defects responsible for recombination [6]. In this work, we use the above-mentioned methods for characterization of the series of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ samples fabricated by CSVT method with various gallium contents: $x = 0$, $x = 0.3$ and $x = 1$. The main goal is to find out whether structural and opto-electronic properties of these films signify quality necessary for making them suitable as absorbers in efficient solar cells.

2. Experimental details

Samples were grown onto SnO_2 substrates using close-spaced vapor transport technique. The powder used as a material source in the CSVT

* Corresponding author at: Laboratory of Electrochemical and Materials (LEM), Ferhat Abbas-Sétif-1 University, Sétif, 19000, Algeria.

E-mail address: tassoulthouda@yahoo.fr (H. Tassoult).

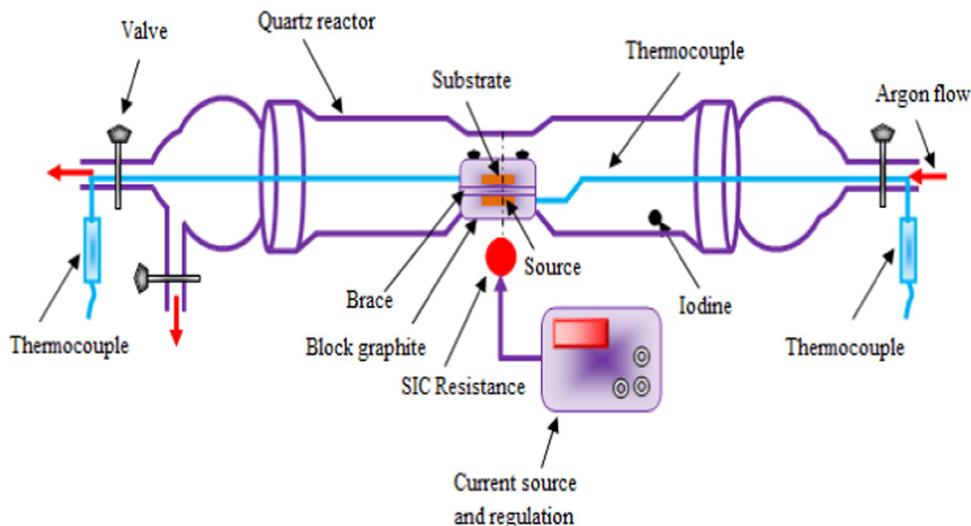


Fig. 1. Schematic of horizontal CSVT reactor system.

Table 1
EDS compositional analysis of the CIGS thin films.

Sample	Atomic compositions					
	at% Cu	at% In	at% Ga	at% Se	Ga/(Ga + In)	Cu/(In + Ga)
CIS	24.61	27.05	/	48.34	0	0.90
CIGS	27.21	19.11	8.67	45.01	0.31	0.97
CGS	26.09	/	26.86	47.05	1	0.96

system was obtained from polycrystalline CIS, CIGS and CGS ingots grown by cooling a molten stoichiometric mixture of (Cu (99.9999%), In (99.999%), Ga (99.9995%) and Se (99.999%)) elements (Alfa Aesar). The CIS, CIGS, and CGS alloy ingots were then reduced to a fine powder by optimizing the milling conditions to develop powder grain sizes less than 40 μm . After milling, the powder was compressed to form pellets by using a hydraulic press system with a pressure of about 3×10^4 kPa. Solid iodine was used as the transporting agent and it is kept in the lower-temperature region. The reaction zone consists of a graphite cell placed in a quartz reactor. The atmosphere used during the deposition was Ar-gas with few mTorr pressures, while the temperature difference between source and substrate is about 50 $^\circ\text{C}$. Material is transported from the source to the substrate through iodine which acts as a transport agent. The graphite blocks are heated by SiC resistance. The temperatures of the blocks are controlled separately by thermocouples. The substrate temperatures were varied between 400 $^\circ\text{C}$ and 530 $^\circ\text{C}$ during 30 min at a growth rate of up to 250 nm/min (more details on CSVT technique can be found elsewhere [3–5,7]).

The schematic drawing of the CSVT system is shown in Fig. 1.

The EDS compositional analysis of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films are measured by JEOL-JSM 5310 LV scanning electron microscopy operating at an accelerating voltage of 15 kV and equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) analytical system.

XRD experiments for structural analysis of these thin films were performed for 2θ configuration over 10–120 $^\circ$ using X'pert PANalytical Philips diffractometer, Bragg-Brentano system, (Cu-K α radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

The structural characteristics of the considered samples were also investigated by Raman spectroscopy using RENISHAW in Via Raman Microscope with an Ar⁺ laser excitation source of 633 nm.

The optical properties, including transmittance and reflectance, were recorded using Bentham PVE300 setup in the 300–1800 nm range of light wavelength. The reflectance was measured in the diffused standard.

The PL measurements were carried out in a temperature range of 20–200 K provided by helium closed-cycle cryostat. The incident laser light of 514.5 nm line (Ar+ blue laser) was focused on the sample's surface with a maximal power of about 100 mW/cm². The area of a laser spot was about 2 mm². The iHR550 grating monochromator was used. The PL signal was collected by a liquid nitrogen cooled germanium detector and amplified by using a standard lock-in technique (Stanford Reserach SR 530 with chopper SR 540) [8].

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

The results of EDS compositional analysis of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films are summarized in Table 1. All films were Cu-poor and CIGS thin film had a composition close to 0.3 as planned.

To examine the crystalline phases of the films, XRD measurements were carried out. The diffraction spectra of our samples are presented in Fig. 2. Main peaks appear associated to (112), (200), (220)/(204), (221) and (312)/(116) planes of the chalcopyrite structure with (112) as the preferential crystallographic direction. This preferential orientation was located around 26.86 $^\circ$, 26.94 $^\circ$ and 28.41 $^\circ$ for CIS, CIGS, and CGS respectively. The increase of Ga led to a shift of peak position towards higher values of 2θ and this shift, as reported by Olejník et al. [9], is consequently due to the decrease in lattice constants a and c .

The inter-plane distances (d_{hkl}) for the samples were calculated using Bragg's diffraction equation:

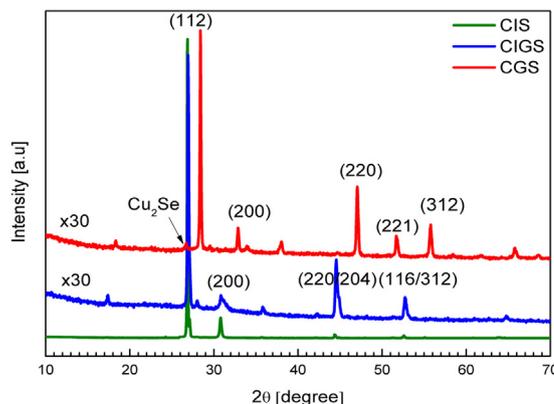


Fig. 2. XRD patterns for CIS, CIGS and CGS.

Table 2
The particle size G and inter-planar distances d of the thin films.

Peak	Samples	2 θ	d_{hkl} (Å)	$FWHM$ (radians)	Grain size G (nm)
[112]	CIS	26,86	3.316	0,00199	75
	CIGS	26,94	3.306	0,00371	40
	CGS	28,41	3.139	0,00307	49

$$d_{hkl} = n\lambda/2 \sin \theta \tag{1}$$

where n is a positive integer, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ and θ is the Bragg's angle.

The crystallite size G of CIGS was estimated by using Scherrer's formula

$$G = k\lambda/\beta \cos \theta \tag{2}$$

where k is a dimensionless crystallite shape factor, λ is the X-ray wavelength, β is the full width at half maximum intensity (FWHM), and θ is the Bragg angle [10–12]. The most common value for k is around 0.94.

Table 2 summarizes the average grain size G and inter-planar distances of the thin films.

For the quadratic system ($a=b\neq c$) in which the $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ compounds crystallize, the inter-reticular distance d_{hkl} is given by:

$$d_{hkl} = 1/\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \tag{3}$$

From the X-ray spectra, we calculated the lattice constants a and c . The values found are listed in Table 3.

As given in Table 2, the inter-planar spacing (d_{112}) decreases from 3.316 to 3.139 Å with Ga concentration increase, as expected. The lattice constant values a and c are also affected by GGI ratios as shown in Table 3 and they decrease as GGI increases. As indicated e. g. by Vidhya et al. [10] this behavior is due to a different ionic size of Ga (0.62 Å) and In (0.81 Å). We would also expect the decrease of the grain size with increasing gallium content as found in CIGS films by Claypoole et al. and Witte et al. [13,14] by combining two characterization techniques, secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and scanning electron microscopy (SEM). In contrast here we observed that CGS sample has a slightly higher grain size than CIGS sample which probably means that the presence of In-Ga mixture has a negative impact on the grain growth in the case of CSVT technique.

Fig. 3 shows Raman spectrum measured on our films. The spectrum features a prevailing peak at about 175 cm^{-1} for CIS and CIGS, that is assigned to the basic A_1 mode dominating in Raman for the chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ phase. A similar value was found by Izquierdo-Roca et al. (2011) [15], Fontané et al. [16], and Liu et al. [17]. According to Insignares-Cuello et al. [6], the $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ ratio play a critical role in the frequency of this peak. As Ga concentration increases, the signal shifts toward larger diffraction angle as reported by Theodoropoulou et al. [18]. Furthermore, the morphology of the chalcopyrite, in particular, the compositional structure and formation mechanism play a role in the intensity and sharpness of this peak.

As shown in Fig. 3, the 175 peak is not visible in CGS. Indeed, in this sample, other peaks than those belonging to the chalcopyrite structure were noticed. These peaks are consistent with the results reported by Ben Marai et al. [11]. Based on what Izquierdo-Roca et al. (2007) [19] reported, the additional peak observed for CGS in the range $290\text{--}320 \text{ cm}^{-1}$ was assigned to Cu_2Se secondary phase. It is worth

Table 3
The crystalline parameters of the investigated samples.

Samples	a (Å)	c (Å)	c/a
CIS	5.76	11.40	1.97
CIGS	5.74	11.38	1.98
CGS	5.45	10.80	1.98

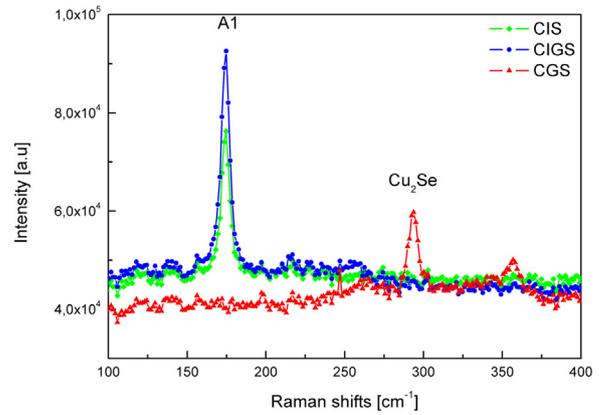


Fig. 3. Raman spectra of CIGS samples on SnO_2 substrate (with $x = 0, 0.3, 1$).

noticing that a close examination of the XRD patterns of CGS (see Fig. 2) reveals small peak around 26° consistent with Cu_2Se phase as reported by Ben Marai et al. [11], Cho et al. [20], and Witte et al. (2008) [21].

Summing up, the Raman spectroscopy indicated inferior CGS thin film quality comparing to other CIGS compositions.

3.2. Optical measurements

The optical properties of the CIGS thin films were studied by measuring transmittance spectra in the range $300\text{--}1800 \text{ nm}$. Using transmission and reflection measurements, the absorption coefficient α was calculated using the following expression:

$$\alpha = -\ln(T/1 - R)/d \tag{4}$$

Here d refers to the estimated thickness of the polycrystalline thin film (Our samples are roughly $2 \mu\text{m}$ thick).

Fig. 4 shows the Tauc plot of the absorption coefficient of the CIGS thin films obtained from transmission and reflection measurements. We have to add, that due to a presence of the thin back surface layer of unknown origin, the absolute values of transmission were distorted even below the bandgap they did not exceed 25% - therefore we show the $\alpha^2(h\nu)$ plot in arbitrary units. Despite that, all films feature a well-defined absorption edge in the range of $700\text{--}1300 \text{ nm}$. The linear extrapolation of the $(\alpha h\nu)^2$ dependence gives an estimation of the bandgap energy $E_g = 0.98, 1.12$ and 1.57 eV for CIS, CIGS, and CGS, respectively (Fig. 4). Values of 1.04 and 1.68 eV were found by Witte et al. [14,21] and 1.14 eV by Contreras et al. [22] for CIS, CGS, and CIGS, respectively. The shift of our results towards lower energies is expected for highly defected material. The optical bandgap of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}$.

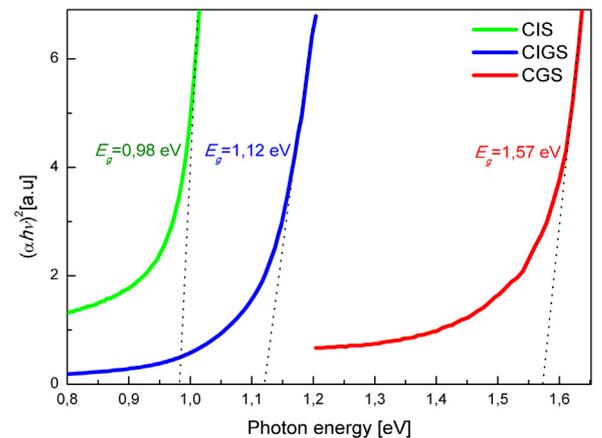


Fig. 4. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ of CIGS films.

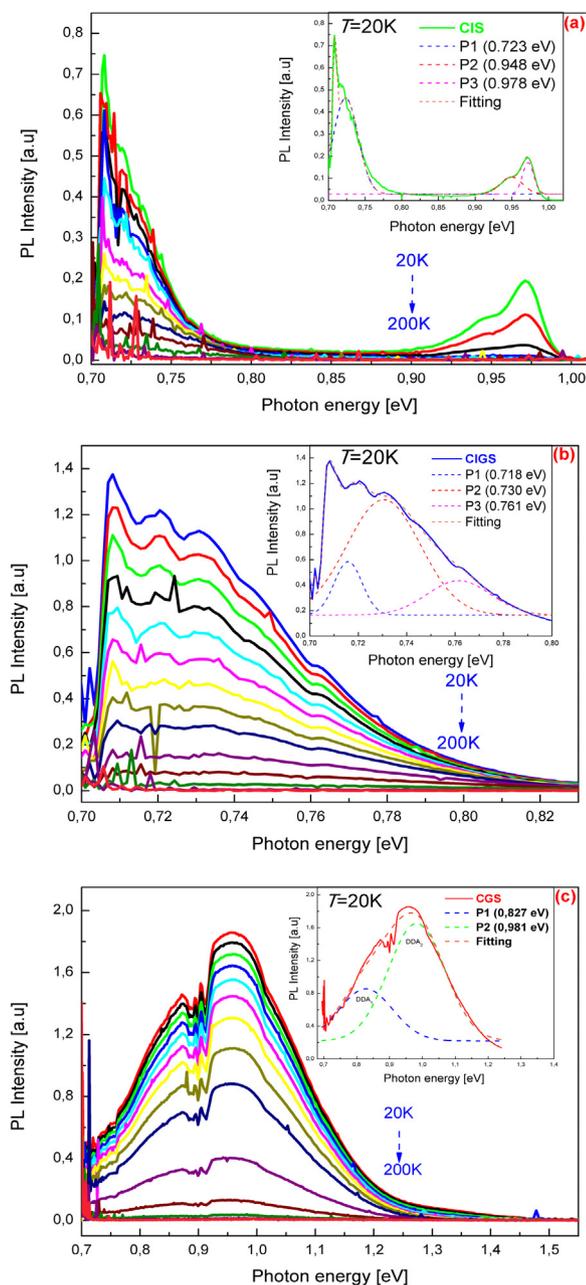


Fig. 5. PL spectra of CIGS thin films under temperature 20–200 K. Insets are the fitting result of the deep bands of PL spectrum at 20 K using Gaussian distribution.

$x\text{Se}_2$ can be calculated according to Wei et al. [23] formula:

$$E_g(x) = (1 - x)E_g^{\text{CIS}} + xE_g^{\text{CGS}} - bx(1 - x) \quad (5)$$

Where x is the ratio of Ga/(In + Ga) and the bowing coefficient, b is about 0.21 eV. In case of Ga/(In + Ga) = 0.3 as in our CIGS sample $E_g = 1.13$ eV which is in good agreement with the value extrapolated.

Similar values of the bandgap are also found by Siebentritt et al. [24] and Theodoropoulou et al. [18] for CIS and CIGS, respectively.

Fig. 5 depicts a PL spectrum of CIGS thin films of various compositions in the temperature range 20–200 K. No emission at all the high-energy part (close to the bandgap) was observed in most of the samples. Whenever the signal close to bandgap was observed, it consisted of broad overlapping peaks. One example is shown in Fig. 5(a) for CIS sample. According to Siebentritt et al. [24], its shape and position are typical for Cu-poor CIS, while the signal intensity is very low comparing

to typical emission measured in CIGS films produced by standard co-evaporation methods [8]. A feature characteristic for PL spectra of our samples is the presence of the low energy, defect-related signals. It is dominating the spectrum for all samples, and in most of them, it is the only one detected. E.g. in case of CGS sample, a very prominent peak around 1 eV is observed while no emission in the vicinity of the bandgap was detected at all.

More detailed typical peak analyses of the PL spectra are depicted in the insets of Fig. 5. The insets show the experimental data (orange line) and the results of fitting to Gaussian distribution (dash lines) at $T = 20$ K. In case of the CIS spectrum, the de-convolution of two peaks appearing close to the bandgap provided values of 0.948 eV and 0.978 eV. These emissions were usually attributed to either to a free-bound (FB) or a donor–acceptor (DA) transition. Siebentritt [24] showed that the exact position of these signals labeled here as P2 and P3 depended on the deviation from stoichiometry - the shift towards lower energies and broadening of the spectrum increases with copper deficiency was observed and attributed to an increase of fluctuating electrostatic potentials. The low energy emission P1 was too close to the spectral limit of Ge detector which made the de-convolution not possible. This peak was assigned to the donor–acceptor pairs (DAP) transition [25].

In the CIGS thin film with 30% of gallium that low energy emission moved towards higher energy, therefore we were able to perform the de-convolution of these signals. The analysis provided peak values (inset of Fig. 5(b)), equal to 0.718 eV, 0.73 eV, and 0.761 eV. These peaks were assigned to DAP transition. Typical PL emissions around 0.95 eV and 1 eV and attributed to free-to-bound transitions (FB) involving InCu antisite or Cu vacancy (In_{Cu} and V_{Cu}) [26–29] were not observed in our sample.

The PL spectra of CGS are displayed in Fig. 5(c). Peaks at around 0.827 eV and 0.981 were observed, no emission involving shallow defects was detected. The emission from deep defects at somewhat higher energies (1.10 eV and 1.24 eV) was observed also in the epitaxial Curich CGS samples by Spindler et al. [30]. It was attributed to deep donor-acceptor transitions involving one acceptor and two different donor states. According to Spindler et al. [30], these deep donors were attributed to two antisite defect states, Ga_{Cu} and Ga_{Cu}^2 . These two deep broad transitions were observed in our sample near 0.827 eV (DDA_1) and 0.981 eV (DDA_2) and it was fitted with Gaussian distributions with FWHM values of 192 meV and 202 meV, respectively as it is shown in the inset of Fig. 5(c).

It is worth to note that very deep PL emissions move towards lower energies with decreasing gallium content in our samples: peak below 0.7 eV in CIS, 0.72–0.76 eV in CIGS and 0.82–0.98 in CGS.

For more quantitative analyses, the temperature dependency of the emission magnitudes is depicted in Fig. 6 where we use the following Boltzmann distribution function:

$$1/1 + T^{3/2} \sum_{i=1} a_i e^{-E_{ai}/k_B T}.$$

Here E_a is the carrier activation energy, k_B is the Boltzmann constant, and T is temperature. The PL intensity at high temperatures is then given by the following formula:

$$I(E) \propto \exp(-E_a/k_B T) \quad (6)$$

Fig. 6 depicts the PL temperature dependence in the temperature range of 20–160 K for CIGS thin films of various compositions. The total peak intensity evaluated by integration of the peaks P1 in case of CIS, P2 in case of CIGS and P2 for CGS. At $T < 60$ K, the line shape remains constant and broader at the low energy part. At $T \geq 60$ K, the curves start to drop slightly and tend to follow a straight line in the semi-logarithmic scale. In this range, the PL spectra exhibit an important broadening of the high energy part. These features imply that at $T > 60$ K the carriers have attained thermal equilibrium while at $T < 60$ K the carriers are not thermalized.

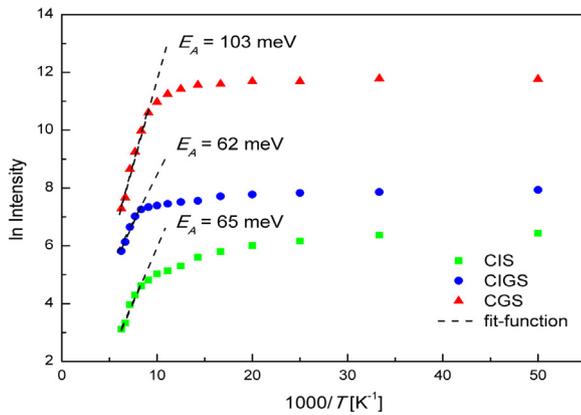


Fig. 6. Logarithm of the peak area versus reciprocal temperature for all CIGS composition samples. Linear fits at high temperature are shown (straight lines) with the activation energies.

The activation energies were extracted from the linear fits of the high-temperature slope and they are lower than found in [24,30]. We attribute these differences to much more defected CGS material with more pronounced potential fluctuations than epitaxial samples investigated in [24].

4. Conclusion

CIGS layers on SnO₂ substrates grown by CSVT technique were investigated by several structural and optical methods. XRD analysis revealed the chalcopyrite structure of CIGS with a (112) dominant peak. The decrease in lattice constants has been observed with the increase in Ga concentration. The Raman studies indicate the shift in peak towards higher value with the increase in Ga content and allow detecting the presence of Cu₂Se secondary phase in CGS sample. The bandgap energy of the investigated samples is around 0.98, 1.12 and 1.57 eV for CIS, CIGS, and CGS, respectively. They are shifted towards lower energies comparing to literature data [14,21,22] indicating defect-related broadening of the bands, especially in case of CGS sample. The most important feature of the PL study was the observation of emission related to DAP process prevailing over typical free-to-bound transitions observed at low temperatures in CIGS compounds. It is a sign of exceptionally large concentration of deep defects in the studied materials.

Summing up, the results of XRD and Raman measurements confirm good crystalline and compositional quality of the CIS and CIGS samples obtained by CSVT. Only in the CGS layer, a contribution of secondary phase Cu₂Se was detected. However, photoluminescence intensity is much weaker in all samples than in case of absorbers used in the efficient CIGS devices [8,31] indicating a domination of non-radiative transitions. The spectra feature rather an emission from very deep levels while typical transitions involving shallow states are practically absent. We conclude that the films obtained by CSVT are much more defected and its optoelectronic properties are worse compared to the CIGS polycrystalline thin films fabricated by co-evaporation.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the team of Warsaw University of Technology, Faculty of Physics, and in particular dr A. Urbaniak and dr J. Antonowicz for their help in the experiments.

H. Tassoult is also thankful to C. Spindler from Laboratory for Photovoltaics, Physics and Material Science Research Unit, University of Luxembourg, for his scientific help.

References

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, *Phys. Status Solidi* 4 (2014) 28–31.
- [2] K. Rui, Y. Takeshi, A. Shunsuke, H. Atsushi, F. T. Kong, K. Takuya, and S. Hiroki, "New World Record Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin Film Solar Cell Efficiency Beyond 22%," in: *Proceedings of the IEEE 43rd Photovolt. Spec. Conf.*, 2016, pp. 1287–1291.
- [3] M. Nouri, K. Djessas, L. El Mir, J.L. Gauffier, S. Alaya, Effect of the growth temperature on the structural, morphological and electrical properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ layers grown by CSVT technique, *Thin Solid Films* 516 (20) (2008) 7088–7093.
- [4] M. Nouri, Z. Ben Ayadi, K. Khirouni, S. Alaya, K. Djessas, S. Yapi, Effect of substrate temperature and source grain size on the structural and electrical properties of CSVT grown Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films (SPEC. ISS.), *Mater. Sci. Eng. C* 27 (5–8) (2007) 1002–1006.
- [5] G. Massé, K. Djessas, C. Monty, F. Sibieude, Morphology of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes, *Thin Solid Films* 414 (2002) 192–198.
- [6] C. Insignares-Cuello, V. Izquierdo-Roca, J. López-García, L. Calvo-Barrio, E. Saucedo, S. Kretzschmar, T. Unold, C. Broussillou, T. Goisard de Monsabert, V. Bermudez, A. Pérez-Rodríguez, Combined Raman scattering/photoluminescence analysis of Cu(In,Ga)Se₂ electrodeposited layers, *Sol. Energy* 103 (2014) 89–95.
- [7] A. Bouloufa, K. Djessas, D. Todorovic, Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12 (1–2) (2009) 82–87.
- [8] M. Pawlowski, P. Zabierowski, R. Bacewicz, H. Marko, N. Barreau, Photoluminescence as a tool for investigations of the junction region in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells, *Thin Solid Films* 519 (21) (2011) 7328–7331.
- [9] J. Olejníček, C.A. Kamler, A. Mirasano, A.L. Martínez-Skinner, M.A. Ingersoll, C.L. Exstrom, S.A. Darveau, J.L. Huguénin-Love, M. Diaz, N.J. Ianno, R.J. Soukup, A non-vacuum process for preparing nanocrystalline CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ materials involving an open-air solvothermal reaction, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (1) (2010) 8–11.
- [10] B. Vidhya, S. Velumani, J.A. Arenas-Alatorre, A. Morales-Acevedo, R. Asomoza, J.A. Chavez-Carvayar, Structural studies of mechano-chemically synthesized CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 174 (1–3) (2010) 216–221.
- [11] A. Ben Marai, J. Ben Belgacem, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, S. Alaya, Structural and optical properties of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ nanoparticles synthesized by solvothermal route, *J. Alloy. Compd.* 658 (2015) 961–966.
- [12] A. Urbaniak, M. Pawlowski, M. Marzantowicz, T. Sall, B. Mari, Opto-electrical characterisation of In-doped SnS thin films for photovoltaic applications, *Thin Solid Films* 636 (2017) 158–163.
- [13] J. Claypoole, B. Peace, N. Sun, D. Dwyer, M.D. Eisaman, P. Haldar, H. Efstathiadis, Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) films with varying gallium ratios, *J. Alloys Compd.*, 2015.
- [14] W. Witte, D. Abou-Ras, K. Albe, G.H. Bauer, F. Bertram, C. Boit, R. Brüggemann, J. Christen, J. Dietrich, A. Eicke, D. Hariskos, M. Maiberg, R. Mainz, M. Meessen, M. Müller, O. Neumann, T. Orgis, S. Paetel, J. Pohl, H. Rodriguez-Alvarez, R. Scheer, H.W. Schock, T. Unold, A. Weber, M. Powalla, Gallium gradients in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells, *Prog. Photovolt.* (2014).
- [15] V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, E. Saucedo Silva, J.S. Jaime-Ferrer, J. Alvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, V. Bermúdez Benito, J.R.J.R. Morante, J. Álvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, Process monitoring of chalcopyrite photovoltaic technologies by Raman spectroscopy: an application to low cost electrodeposition based processes, *New J. Chem.* 35 (2) (2011) 453–460.
- [16] X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, L. Calvo-Barrio, A. Prez-Rodríguez, J.R. Morante, D. Guettler, A. Eicke, A.N. Tiwari, Investigation of compositional inhomogeneities in complex polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ layers for solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 95 (26) (2009).
- [17] Y. Liu, D. Kong, J. Li, C. Zhao, C. Chen, J. Brugger, Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by solvothermal and spin-coating process, *Energy Procedia* 16 (2012) 217–222.
- [18] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, N. Rega, S. Siebentritt, M.C. Lux-steiner, Raman and photoreflectance study of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ epitaxial layers, *Thin Solid Films* 512 (2006) 690–694.
- [19] V. Izquierdo-Roca, A. Prez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, V. Bermudez, P.P. Grand, O. Ramdani, L. Parissi, O. Kerrec, Raman microprobe characterization of electrodeposited S-rich CuIn(S,Se)₂ for photovoltaic applications: microstructural analysis, *J. Appl. Phys.* 101 (10) (2007).
- [20] A. Cho, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, S.K. Ahn, K. Shin, J. Yoo, H. Song, K. Yoon, The growth of Cu_{2-x}Se thin films using nanoparticles, *Thin Solid Films* 546 (2013) 299–307.
- [21] W. Witte, R. Kniese, M. Powalla, Raman investigations of Cu(In,Ga)Se₂ thin films with various copper contents, *Thin Solid Films* 517 (2) (2008) 867–869.
- [22] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, R. Noufi, Diode characteristics in state of the art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 13 (3) (2005) 209–216.
- [23] S.H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties, *Appl. Phys. Lett.* 72 (24) (1998) 3199–3201.
- [24] S. Siebentritt, N. Rega, A. Zajogin, M.C. Lux-Steiner, Do we really need another PL study of CuInSe₂? *Phys. Stat. Sol. C. Conf.* 1 (9) (2004) 2304–2310.
- [25] K. Topper, J. Bruns, R. Scheer, M. Weber, A. Weidinger, D. Brauning, Photoluminescence of CuInS₂ thin films and solar cells modified by postdeposition

- treatments, *Appl. Phys. Lett.* 71 (482) (1997).
- [26] J. Parravicini, M. Acciarri, M. Murabito, A.L. Donne, A. Gasparotto, S. Binetti, In-depth photoluminescence spectra of pure CIGS thin films, *Appl. Opt.* 57 (2018) 1849.
- [27] J. Yang, H.W. Du, Y. Li, M. Gao, Y.Z. Wan, F. Xu, Z.Q. Ma, Structural defects and recombination behavior of excited carriers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *AIP Adv.* 6 (2016) 085215.
- [28] S. Shirakata, T. Nakada, Photoluminescence and time-resolved photoluminescence in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells, *Phys. Stat. Sol. C* 6 (5) (2009) 1059–1062.
- [29] Y. Liao, Y.K. Liao, S.Y. Kuo, W.T. Lin, F.I. Lai, D.H. Hsieh, M.A. Tsai, S.C. Chen, D.W. Chiou, J.C. Chang, K.H. Wu, S.J. Cheng, H.C. Kuo, Observation of unusual optical transitions in thin-film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Opt. Express* 20 (2012) 838–842.
- [30] C. Spindler, D. Regesch, S. Siebentritt, Revisiting radiative deep-level transitions in CuGaSe₂ by photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* 109 (3) (2016).
- [31] M. Pawłowski, P. Zabierowski, R. Bacewicz, N. Barreau, Influence of Ga-notch position on recombination processes in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells investigated by means of photoluminescence, *Thin Solid Films* 535 (2013) 336–339.