

THESE DE DOCTORAT*présentée à*

Université Lille 1 - Sciences et Technologies

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement**Discipline : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère***par***Yoan BOURLIER**

**Etude de films minces de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,
élaborés par voie sol-gel,
destinés aux applications photovoltaïques**

Soutenue publiquement le 24 mai 2013 devant la commission d'examen :

Mr Gilles Patriarche (DR.)	LPN - Marcoussis	Président du jury
Mme Geneviève Chadeyron (Pr.)	ICCF - Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand, ENSCCF	Rapporteur
Mme Marie-Paule Besland (DR.)	IMN - Université de Nantes	Rapporteur
Mme Elisabeth Chassaing (DR.)	IRDEP - Chimie Paris-tech, ENSCP	Examineur
Mr Pascal Roussel (DR.)	UCCS - Université de Lille 1	Examineur
Mr Mohamed Bouzaoui (Pr.)	PhLAM - Université de Lille 1	Directeur de thèse
Mr Christophe Lethien (Mcf.)	IEMN - Université de Lille 1	Co-Directeur de thèse
Mr Rémy Bernard (Mcf.)	PhLAM - Université de Lille 1	Co-Encadrant de thèse
Mr Jean-Pierre Vilcot (DR.)	IEMN - Université de Lille 1	Invité

Thèse effectuée au sein de l'Institut de Recherche sur les Composants logiciels et matériels pour l'Information et la Communication Avancée (**IRCICA**), CNRS USR 3380, 50 Avenue Halley, Université Lille 1 – Sciences et Technologies, 59650 Villeneuve d'Ascq



*A mes parents Cathy & Ludo à qui je dois énormément,
A mon cher frère Alexis, et mes chères sœurs Fanny & Sarah,
A mes amis, qui je suis sûr se reconnaîtront, et
A mon amour Cindy ...*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Professeur **Paul-Alain ROLLAND**, ancien Directeur de l'institut IRCICA, Professeur **Alain CAPPY**, Directeur actuel de l'IRCICA et ancien Directeur de l'institut IEMN, Monsieur **Lionel BUCHAILLOT**, Directeur actuel de l'IEMN, ainsi que Professeur **Georges WLODARCZAK**, Directeur du laboratoire PhLAM, de m'avoir accueilli au sein de leurs établissements.

Un grand merci également au Professeur **Nathalie ROLLAND**, responsable du groupe CSAM de l'IEMN pour sa sympathie et son accueil chaleureux.

Je voudrais aussi remercier Mesdames **Geneviève CHADEYRON**, Professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, et **Marie-Paule BESLAND**, Directeur de recherche à l'Université de Nantes, pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse et d'avoir consacré du temps à mon travail en tant que rapporteurs. J'exprime également ma reconnaissance à Madame **Elisabeth CHASSAING**, Directeur de recherche à l'institut IRDEP – Chimie Paris-tech pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant qu'examinateur et je la remercie de l'intérêt qu'elle a porté à ce travail. Merci également à Monsieur **Jean-Pierre VILCOT**, Directeur de recherche à l'IEMN, d'avoir accepté d'être membre invité de mon jury de thèse.

Je souhaiterais ensuite remercier Professeur **Mohamed BOUZAOU**, responsable de l'équipe Photonique du laboratoire PhLAM pour avoir dirigé cette thèse. Cette étude a aussi été conduite sous la co-direction de Monsieur **Christophe LETHIEN**, Maître de conférences à l'IEMN, qui m'a apporté une aide scientifique précieuse et de nombreux conseils qui m'ont été très utiles au cours de ce doctorat.

Mais je tiens surtout à remercier vivement Monsieur **Rémy BERNARD**, Maître de conférences au PhLAM et co-encadrant en or pour m'avoir considérablement épaulé et orienté dans mes travaux tout au long de la thèse tant sur le plan technique et la réflexion scientifique que sur la rédaction du manuscrit. Sa patience, sa bonne humeur, ses nombreuses compétences, ainsi que son profond investissement dans ce projet ont largement contribué à la qualité de ces travaux.

Ces travaux de recherche ont également fait l'objet d'une étroite collaboration avec Monsieur **Pascal ROUSSEL**, Directeur de recherche au laboratoire UCCS, concernant les analyses DRX ; et Monsieur **Gilles PATRIARCHE**, Directeur de recherche au laboratoire LPN, concernant les analyses MET. Je souhaite ici les remercier sincèrement pour leur écoute attentive, leur sympathie ainsi que leur grande pédagogie. Leurs compétences dans leur domaine respectif ont été particulièrement enrichissantes.

Un grand merci également à Monsieur **Malek ZGAOUI**, ingénieur de recherche à l'IEMN, pour son aide précieuse et ses conseils pratiques concernant tout le temps passé en salle blanche ; ainsi qu'à Monsieur **David TROADEC**, ingénieur de recherche à l'IEMN, pour son immense travail sur la structuration par FIB des films minces.

J'aimerais aussi remercier toutes les autres personnes qui ont contribué à ces travaux, **Dominique DERESMES** (IEMN) (étude AFM), **Odile CRISTINI ROBBE** (PhLAM) (étude RAMAN), **Christophe BOYAVAL** (IEMN) (imagerie MEB et EDX), **Thomas AVILES** (IEMN) (dépôt Mo), **Dominique VIGNAUD** (IEMN) (analyse Photoluminescence), **Sylvie GODEY** (IEMN) (analyse XPS), **Alexandre KANCIURZEWSKI** (IEMN) (aide salle blanche), **Stéphane LENFANT** (IEMN) (spectroscopie FTIR et UV-VIS), **Laurence BOIS** (LMI) (analyse DRX sur poudre), **Nora DJELAL** (UCCS) (analyse ATD-ATG), **Laurence BURYLO** (UCCS) (analyse DRX), et **Edouard CAPOEN** (UCCS) (merci pour le mano !!!).

Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe "Chimie Miné" que j'ai eu la chance d'intégrer tout au long de ma période d'enseignement à l'ENSCL, **Catherine RENARD**, **Nathalie TANCRET**, **Murielle RIVENET**, **Marie COLMONT**, **Maxence VANDEWALLE**, et **Catherine CANDELIER**, pour leur accueil chaleureux et leur profonde sympathie à mon égard. Merci également aux anciens collègues de l'UCCS, **Grégory TRICOT**, **Véronique ALAIMO**, Professeur **Rose-Noëlle VANNIER**, et bien d'autres..., pour leur soutien et leurs encouragements.

Enfin merci infiniment à tous les membres de l'équipe CSAM et du personnel de l'IRCICA pour leur sympathie et leur amitié, et plus particulièrement à **Aymeric PASTRE**, **Benoît BENSANLA-TANI**, **Guillaume DESRUELLES**, **Charles ANSSENS**, **Kouakou KOUASSI**, **Alexandre BOE**, **Katarzyna RAULIN**, **Rédha KASSI**, **Amal ABBADI**, **Ahmed BEN ABDESELAM**, **Michel SOULAGE**, et **Peggy STANKOWSKI**, avec qui je garderai de très bons souvenirs.

THESE DE DOCTORAT*présentée à*

Université Lille 1 - Sciences et Technologies

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement**Discipline : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère***par***Yoan BOURLIER**

**Etude de films minces de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,
élaborés par voie sol-gel,
destinés aux applications photovoltaïques**

Soutenue publiquement le 24 mai 2013 devant la commission d'examen :

Mr Gilles Patriarche (DR.)	LPN - Marcoussis	Président du jury
Mme Geneviève Chadeyron (Pr.)	ICCF - Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand, ENSCCF	Rapporteur
Mme Marie-Paule Besland (DR.)	IMN - Université de Nantes	Rapporteur
Mme Elisabeth Chassaing (DR.)	IRDEP - Chimie Paris-tech, ENSCP	Examineur
Mr Pascal Roussel (DR.)	UCCS - Université de Lille 1	Examineur
Mr Mohamed Bouazaoui (Pr.)	PhLAM - Université de Lille 1	Directeur de thèse
Mr Christophe Lethien (Mcf.)	IEMN - Université de Lille 1	Co-Directeur de thèse
Mr Rémy Bernard (Mcf.)	PhLAM - Université de Lille 1	Co-Encadrant de thèse
Mr Jean-Pierre Viltot (DR.)	IEMN - Université de Lille 1	Invité

Thèse effectuée au sein de l'Institut de Recherche sur les Composants logiciels et matériels pour l'Information et la Communication Avancée (**IRCICA**), CNRS USR 3380, 50 Avenue Halley, Université Lille 1 – Sciences et Technologies, 59650 Villeneuve d'Ascq

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe **Photonique** du laboratoire **PhLAM** et le **groupe CSAM** de l'**IEMN** au sein de l'**IRCICA**.



Institut de **Recherche** sur les **Composants**
logiciels et matériels pour l'**Information**
et la **Communication Avancée**
CNRS USR 3380
50 Avenue Halley
59650 - Villeneuve d'Ascq
Plateforme Scientifique de la Haute-Borne
Directeur : Alain CAPPY



Laboratoire de **Physique** des **Lasers Atomes** et **Molécules**
CNRS UMR 8523
Bât. P5 - USTL
59655 - Villeneuve d'Ascq Cedex
Directeur : Georges WLODARCZAK
Equipe Photonique
Directeur de thèse : **Pr. Mohamed BOUZAOU**
Co-Encadrant de thèse : **Dr. Remy BERNARD**



Institut d'**Electronique** de **Microélectronique**
et de **Nanotechnologie**
CNRS UMR 8520
Cité Scientifique, Avenue Poincaré
BP 60069, 59652 - Villeneuve d'Ascq
Directeur : Lionel BUCHAILLOT
Groupe CSAM
Circuits, **Systèmes**, et **Applications** des **Micro-ondes**
Responsable de groupe : **Pr. Nathalie ROLLAND**
Co-Directeur de thèse : **Dr. Christophe LETHIEN**

Ces travaux de thèse ont fait l'objet d'une collaboration concernant les analyses de Diffraction aux Rayons X avec **Pascal Roussel** (Directeur de Recherche CNRS à l'**UCCS**), et concernant les analyses de Microscopie Electronique à Transmission avec **Gilles Patriarche** (Directeur de Recherche CNRS au **LPN**).



Laboratoire de **Photonique** et de **Nanostructures**
CNRS UPR 20
Route de Nozay, 91460 - Marcoussis
Directeur : Dominique MAILLY
Groupe ELPHYSE
Elaboration et **Physique** des **Structures Epitaxiées**



Unité de **Catalyse** et de **Chimie du Solide**
CNRS UMR 8181
Bât. C7, USTL - ENSCL, Avenue Mendeleiev
59655 - Villeneuve d'Ascq Cedex
Directeur : Lionel MONTAGNE
Equipe OXIN
Oxydes Innovants et **Phases Dérivés**

Etude de films minces de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, élaborés par voie sol-gel, destinés aux applications photovoltaïques

Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation de films minces photo-absorbants de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ destinés aux applications photovoltaïques. Les films minces ont été préparés par voie sol-gel puis déposés par enduction centrifuge sur substrat de silicium ou de verre. Les sols, formés à partir d'acétates métalliques et d'alcanolamines, ont été étudiés par spectroscopie IR, viscosimétrie et ATD-ATG. Les paramètres de dépôts des sols, et les traitements de calcination, ont ensuite été optimisés. Des films d'oxydes multi-couches, sans fissuration, et de faibles rugosités ont ainsi été élaborés. Une dernière étape de sulfuration des films d'oxydes a été effectuée afin de former les composés souhaités. Les films sulfurés ont fait l'objet d'une étude approfondie par DRX, EDX, MEB, AFM, spectroscopie UV-VIS-nIR, et mesures par Effet Hall. Leurs structures, leurs morphologies, mais aussi leurs propriétés optiques et électriques ont ainsi pu être étudiées. L'interface des films de CuInS_2 avec le film de Mo, utilisé comme contact ohmique arrière de la cellule solaire, a également été étudiée par micro-EDX à l'aide d'analyses MET.

Les résultats obtenus montrent que le procédé sol-gel, bien que très peu développé dans le domaine des cellules photovoltaïques, est une voie de synthèse bien adaptée à l'élaboration de films minces à structure chalcopyrite et kèsterite. Ces résultats sont très prometteurs pour la réalisation d'une cellule solaire par voie sol-gel.

Mots-clés : sol-gel, chalcopyrite, kèsterite, cellule solaire, couches minces, CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Study of CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, elaborated by sol-gel process, devoted to photovoltaic applications

Abstract

This research activity concerns the elaboration and characterization of photo-absorbing thin films of CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ devoted to photovoltaic applications. The thin films were prepared by sol-gel process and deposited by spin-coating technique on silicon and glass substrates. The sols, synthesized from metallic acetates and alcanolamines, were studied by IR-spectroscopy, viscosimetry, and TDA-TGA. The deposition parameters of the sols, and the calcination treatments were then optimized. The multi-layers oxides films produced were obtained without cracks and with low roughness. The last step was to produce the desired compounds through the sulfurization of the oxides films. The sulfurized films were studied by XRD, EDX, SEM, AFM, UV-VIS-nIR spectroscopy, and Hall Effect measurements. Their structures, morphologies, as well as their optical and electrical properties have been investigated. The interface between CuInS_2 films and Mo film, defined as a back-contact of the solar cell, was also studied by micro-EDX with TEM analyses.

Despite the fact that sol-gel process is not well-developed in the photovoltaic field, the obtained results show that sol-gel process is a well-adapted technique for the elaboration of thin films with chalcopyrite and kesterite structures. These results are very promising for the achievement of a sol-gel solar cell.

Keywords : sol-gel, chalcopyrite, kesterite, solar cell, thin-films, CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Discipline : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

Laboratoires : PhLAM, Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules, CNRS-UMR 8523, Bât. P5, USTL, 59655 Villeneuve d'Ascq
IEMN, Institut d'Electronique, de Microélectronique, et de Nanotechnologie, CNRS-UMR 8520, Cité Scientifique, Av. Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq

Sommaire Général

Introduction Générale.....	pp. 9-14
Chapitre I. Etude Bibliographique.....	pp. 15-99
Chapitre II. Synthèse et Etude des Sols.....	pp. 101-133
Chapitre III. Réalisation des Films Minces d'Oxydes.....	pp. 135-172
Chapitre IV. Sulfuration des Films Minces d'Oxydes....	pp. 173-249
Chapitre V. Films Minces de CuInS₂ sur Mo.....	pp. 251-284
Conclusion Générale et Perspectives.....	pp. 285-291
Annexes.....	pp. 293-311
Publications et Communications.....	p. 313



Introduction Générale



Le rayonnement solaire est, de toute évidence, une source d'énergie inépuisable. Elle est également, parmi l'ensemble des sources d'énergies primaires, la ressource la mieux partagée sur terre. Ainsi, les enjeux économiques et sociétaux suscités par l'exploitation de cette source d'énergie, font du photovoltaïque un des thèmes de recherche majeur. Outre la production d'électricité à l'échelle industrielle, les domaines d'exploitation de l'effet photovoltaïque semblent eux aussi inépuisables dès lors qu'un système nécessite une alimentation électrique. Les recherches actuelles se concentrent évidemment sur l'augmentation du rendement de conversion du rayonnement solaire en électricité, mais également sur le développement de matériaux susceptibles de répondre à une demande ciblée en termes de besoins énergétiques, de dimensionnement, ou encore de géométrie. On notera, à titre d'illustration, les recherches menées pour la réalisation de cellules souples et intégrées aux vêtements qui pourraient permettre de recharger les téléphones portables.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, s'inscrivent pleinement dans cette démarche, dans la mesure où cette thèse fait partie d'un projet pluridisciplinaire de grande envergure développé à l'IRCICA : la réalisation d'un réseau de capteurs sans fil et autonomes (Wireless Sensor Networks ou WSN). Pour mener à bien ce projet, deux équipes de recherche issues de l'IEMN et du PhLAM travaillent en collaboration pour la mise en place des briques de base "énergétiques", intégrées dans chacun des nœuds du réseau de capteurs sans fil. A titre d'exemples d'applications d'un réseau de capteurs autonomes, on peut notamment citer : la surveillance de sites, la prévention de situation de crise (incendies, inondations), l'analyse de la qualité de l'air, et la santé des structures (ponts, bâtiments).

Très schématiquement, un réseau est constitué de plusieurs nœuds capables de collecter des données via des capteurs, de les stocker, et de les communiquer aux autres nœuds du réseau (**figure 1**). De plus, afin d'assurer leur autonomie énergétique, chaque nœud du réseau doit contenir un "module énergie" dédié à la récupération et à la conversion efficace de l'énergie ambiante, ainsi qu'à son stockage. Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux de thèse a été d'élaborer et d'étudier des films photo-absorbants, susceptibles de pouvoir répondre aux besoins énergétiques et au dimensionnement des nœuds du réseau.

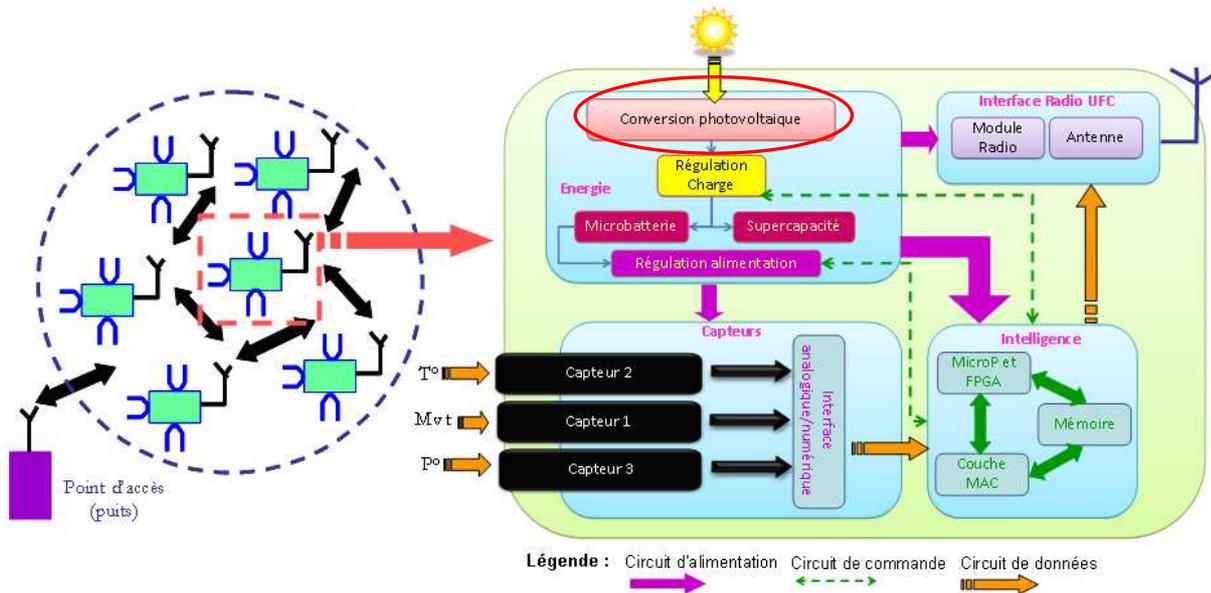


Figure 1 : Description d'un nœud communicant. Chaque nœud contient 4 briques technologiques qu'il conviendra d'assembler pour créer le micro-objet autonome. Le nœud présenté ici est réalisé dans sa globalité dans le cadre du projet émergent MESYA (Microsources d'Energie pour Systèmes Autonomes) financé par le CPER CIA (Campus Intelligence Ambiante).

Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique. Nous présenterons le contexte de l'étude, le principe de l'effet photovoltaïque, les différentes filières technologiques, ainsi que la structure des cellules solaires en couches minces. Les différents types de matériaux photo-absorbants seront également exposés. Par ailleurs, nous justifierons le choix que nous avons fait de développer les films minces de chalcopyrite (CuInS_2 et Cu(In,Ga)S_2), et de kèsterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), matériaux semi-conducteurs de type P, et principaux constituants des cellules solaires en couches minces. Les deux dernières parties de ce chapitre seront consacrées à la présentation de la méthode retenue pour la fabrication des films minces : le procédé sol-gel et le dépôt par spin-coating, suivi d'une étape d'oxydation et de sulfuration des films. La **figure 2** résume les différentes étapes nécessaires à la réalisation des films minces de chalcopyrite et kèsterite.

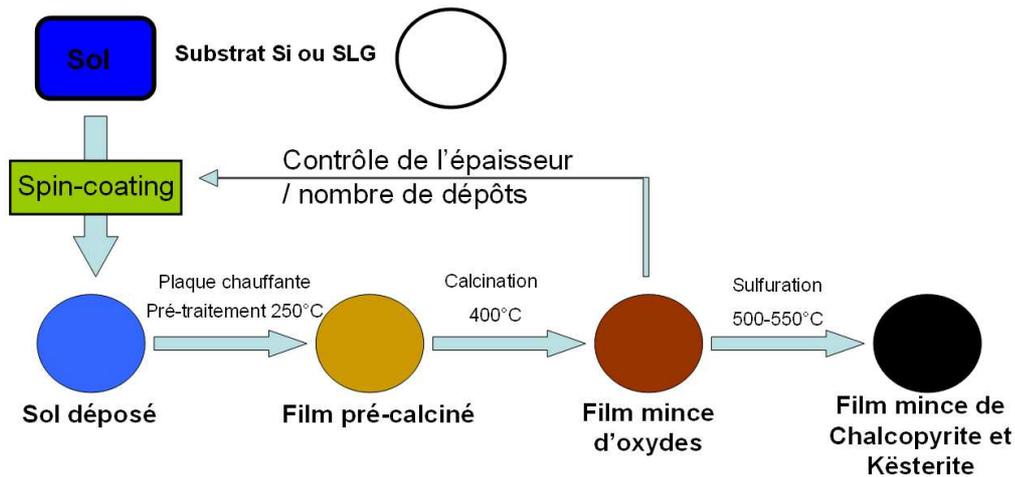


Figure 2 : Procédé de synthèse par voie sol-gel de films minces de chalcopryrite et k esterite

Le chapitre 2 présentera les synthèses de sols colloidaux de Cu-In, Cu-In-Ga et Cu-Zn-Sn développées. Il sera tout d'abord consacré   la synthèse de sols mixtes de Cu-In-Ga pour la réalisation de films de chalcopryrite. Une attention toute particulière sera portée sur l'étude de l'incorporation du gallium dans ces sols, dans le but de pouvoir moduler l'énergie de bande interdite du matériau photo-absorbant. De même, de part le caractère polyvalent de la méthode sol-gel, la synthèse sera adaptée aux sols contenant un mélange Cu-Zn-Sn pour la réalisation de films minces de k esterite. Une étude structurale de ces sols sera ensuite menée par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR). Enfin, la viscosité des sols, ainsi que l'étude de leur dégradation thermique (effectuée par ATG-ATD) seront détaillées pour anticiper les étapes de dépôt (effectuée par spin-coating), et de calcination des films minces.

Le chapitre 3 sera dédié au dépôt des sols par enduction centrifuge ("spin-coating") sur substrat de silicium ou de verre sodo-calcique (SLG). Dans une première partie, nous décrirons l'optimisation des paramètres de dépôt et du traitement thermique de précalcination. Une seconde partie sera ensuite consacrée   l'optimisation de la température de calcination, permettant la formation de films d'oxydes de Cu-In, Cu-In-Ga d'une part, et d'oxydes de Cu-Zn-Sn d'autre part. L'optimisation de l'épaisseur des films d'oxydes, réalisée en modulant le nombre de dépôts successifs des sols synthétisés, sera également présentée. La structure et la morphologie des films d'oxydes seront étudiées dans une dernière partie en croisant différentes techniques d'analyses complémentaires : cristallographiques (DRX),  l mentaires (EDX), et morphologiques (MEB et AFM).

Le chapitre 4 décrira la dernière étape du procédé de fabrication des films minces de chalcopyrite et k esterite par voie sol-gel : la sulfuration des films minces d'oxydes de Cu-In, Cu-In-Ga, et Cu-Zn-Sn. Dans un premier temps, nous détaillerons le procédé de sulfuration mis au point. Ensuite, nous présenterons pour chacun des films minces synthétisés (CuInS₂, Cu(In,Ga)S₂ et Cu₂ZnSnS₄) l'influence des paramètres de sulfuration (température et atmosphère), et de la composition du sol (nature du liant) sur leurs propriétés structurales (DRX et EDX), morphologiques (MEB et AFM), optiques (spectroscopie UV-VIS-nIR), et électriques (mesures par Effet Hall).

Le chapitre 5 présentera la réalisation de films minces de CuInS₂ sur un film mince de molybdène, matériau généralement utilisé comme contact métallique inférieur d'une cellule   structure chalcopyrite. Une première partie présentera l'étude de la stabilité chimique en température du film mince de Mo, afin d'évaluer son oxydation sur substrat de silicium et de verre. L'élaboration des films minces d'oxydes de Cu-In et de son composé sulfuré, CuInS₂, sera décrite dans une seconde partie. Pour conclure ce chapitre, l'étude de l'insertion d'une fine couche d'accroche conductrice et barrière de diffusion en nitrure de titane (TiN) permettant d'éviter la délamination des films de CuInS₂ observée sur Mo, sera présentée. Dans ce chapitre, l'accent sera porté sur l'étude de l'interface entre les films d'oxydes de Cu-In et de CuInS₂ avec le contact métallique en Mo (ou en TiN/Mo). Les interfaces ont été caractérisées par Microscopie Electronique   Balayage (MEB) et, par micro-EDX   l'aide d'un Microscope Electronique en Transmission (MET). Ces premières mesures permettent de définir les bases technologiques permettant la fabrication d'une première cellule solaire   base de CuInS₂ synthétisé par voie sol-gel.

Chapitre I

Etude Bibliographique



Sommaire Chapitre I

I.1 Introduction.....	p. 21
I.2 La cellule solaire, fonctionnement et généralités.....	pp. 22-30
I.2.1 Le rayonnement solaire.....	p. 22
I.2.1.1 La densité de puissance spectrale.....	p. 22
I.2.1.2 Le coefficient d'absorption.....	p. 24
I.2.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	p. 24
I.2.2.1 La notion de gap.....	p. 24
I.2.2.2 La jonction P-N.....	p. 26
I.2.2.3 L'effet photovoltaïque.....	p. 27
I.2.2.4 Le rendement théorique.....	p. 28
I.2.3 Le développement du photovoltaïque.....	p. 29
I.3 Les différentes technologies photovoltaïques.....	pp. 31-45
I.3.1 La technologie du silicium cristallin.....	p. 31
I.3.1.1 Le silicium mono- et multi-cristallin.....	p. 31
I.3.1.2 Les limitations du silicium cristallin.....	p. 33
I.3.2 La technologie des semi-conducteurs III-V.....	p. 34
I.3.2.1 Les cellules multi-jonctions.....	p. 34
I.3.2.2 Les concentrateurs.....	p. 34
I.3.2.3 Les limitations des semi-conducteurs III-V.....	p. 36
I.3.3 Les technologies émergentes.....	p. 36
I.3.3.1 Les cellules organiques.....	p. 36
I.3.3.2 Les cellules à points quantiques.....	p. 37
I.3.3.3 Les cellules à pigments photosensibles.....	p. 38
I.3.4 Les technologies en films minces.....	p. 39
I.3.4.1 Le silicium amorphe.....	p. 40
I.3.4.2 Le tellurure de cadmium, CdTe.....	p. 41
I.3.4.3 La filière chalcopyrite et k�esterite.....	p. 43
I.4 Etude des syst�emes Cu(In,Ga)(Se,S)₂ et Cu₂ZnSn(Se,S)₄	
.....	pp. 46-58
I.4.1 Structure type d'une cellule � base de CIGS.....	p. 46
I.4.1.1 Le substrat.....	p. 47
I.4.1.2 Le contact ohmique inf�erieur.....	p. 47
I.4.1.3 La couche photo-absorbante.....	p. 47
I.4.1.4 La couche tampon.....	p. 48

I.4.1.5 La couche fenêtre.....	p. 48
I.4.1.6 Le contact ohmique supérieur.....	p. 49
I.4.2 Le choix des composés soufrés.....	p. 49
I.4.3 Propriétés des matériaux.....	p. 51
I.4.3.1 Les propriétés de CuInS_2 et Cu(In,Ga)S_2	p. 51
I.4.3.1.1 Structures cristallines.....	p. 51
I.4.3.1.2 Propriétés optiques.....	p. 53
I.4.3.1.3 Propriétés électriques.....	p. 55
I.4.3.2 Les propriétés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	p. 56
I.4.3.2.1 Structures cristallines et propriétés optiques.....	p. 56
I.4.3.2.2 Propriétés électriques.....	p. 58
I.5 Les techniques de réalisation à bas coût de films minces de chalcopyrites et de k�sterites.....	pp. 59-72
I.5.1 Les techniques sous vide.....	p. 59
I.5.2 Les techniques de dépôts par immersion.....	p. 60
I.5.2.1 Les méthodes de dépôts électrolytiques.....	p. 60
I.5.2.2 Les méthodes de dépôts non-électrolytiques.....	p. 62
I.5.3 La technique du spray pyrolyse.....	p. 63
I.5.4 La synthèse et le dépôt de “pâtes”.....	p. 65
I.5.5 Le dépôt d’encre � base de nanoparticules.....	p. 67
I.5.6 Le dépôt de solutions concentrées.....	p. 69
I.5.6.1 La technique de dépôt par “spin-” et “dip-coating”.....	p. 69
I.5.6.2 Les solutions � base d’hydrazine.....	p. 70
I.5.6.3 Autres solutions concentrées.....	p. 71
I.5.6.4 Les solutions synthétisées par voie sol-gel.....	p. 71
I.6 La technologie sol-gel.....	pp. 77-83
I.6.1 Généralités.....	p. 73
I.6.1.1 Définition de la méthode sol-gel.....	p. 73
I.6.1.2 Une méthode polyvalente.....	p. 73
I.6.1.3 Le procédé sol-gel en couches minces.....	p. 74
I.6.2 Les différentes voies sol-gel.....	p. 76
I.6.2.1 La voie des alcoxydes métalliques.....	p. 76
I.6.2.1.1 Mécanisme d’hydrolyse et de condensation.....	p. 77
I.6.2.1.1 Fabrication de films minces � partir d’un gel d’alcoxyde.....	p. 77
I.6.2.2 La voie des complexes polymérisables.....	p. 78
I.6.2.2.1 Principe et avantages de la méthode.....	p. 78
I.6.2.2.2 Vers la fabrication de films minces.....	p. 79
I.6.2.2.3 Limitations de la méthode <i>Pechini</i>	p. 81

I.6.2.3 La voie des gels chélatés..... p. 82
 I.6.2.3.1 Principe et avantages de la méthode..... p. 82
 I.6.2.3.2 La nature des agents complexants..... p. 83

I.7 Conclusion..... p. 84

I.8 Bibliographie..... pp. 85-99

I.1 Introduction

Dans le cadre de la réalisation de réseaux de capteurs sans fils autonomes en énergie, récupérer l'énergie ambiante est un moyen séduisant pour assurer l'autonomie de chacun des nœuds de ce réseau. Une cellule photovoltaïque, seule ou en complément d'un dispositif de stockage d'énergie, permettrait de générer l'énergie nécessaire au fonctionnement du nœud. La technologie du photovoltaïque en couches minces paraît la mieux adaptée pour l'alimentation de ces réseaux. Le but de ce projet est donc dans un premier temps de démontrer la faisabilité des matériaux photo-absorbants à structure chalcopyrite CuInS_2 et $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et k esterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par une voie de synth ese   faible co ut et peu d velopp ee dans ce domaine : la synth ese sol-gel. Ces études sont de ce fait étroitement li ees   la science des matériaux destinées aux nouvelles énergies.

Dans ce chapitre, une premi ere partie présentera les grandes lignes du fonctionnement d'une cellule solaire. Les diff erentes technologies associ ees   la réalisation de cellules photovolta iques seront décrites et compar ees dans la seconde partie. La troisi eme partie sera d di ee   l'étude des matériaux photo-absorbants, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$, ainsi qu'  leurs techniques d'élaboration par des méthodes chimiques en solution. Enfin, une derni ere partie décrira les caractéristiques et les atouts de la méthode sol-gel pour la réalisation de cellules solaires en couches minces   partir de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

I.2 La cellule solaire, fonctionnement et généralités

Dans cette partie, le rayonnement solaire sera tout d'abord défini. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire sera ensuite abordé, à travers les notions de bande interdite (ou gap) d'un semi-conducteur, et de jonction P-N. Enfin, un bref historique basé sur le développement du photovoltaïque sera décrit.

I.2.1 Le rayonnement solaire

I.2.1.1 La densité de puissance spectrale

Afin de comprendre le fonctionnement d'une cellule solaire, il est nécessaire d'avoir un aperçu de la densité d'énergie disponible avant conversion. En entrant dans l'atmosphère, une partie du rayonnement solaire est réfléchi dans l'espace (environ 30%) et une autre est partiellement absorbée. Ainsi, la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultraviolet tandis que la vapeur d'eau absorbe une partie du rayonnement infrarouge. Le rayonnement au sol est donc fonction de la composition et de l'épaisseur de notre atmosphère [1].

Pour tenir compte de la position relative du soleil qui modifie l'épaisseur d'atmosphère traversée, on introduit la notion de masse atmosphérique ou nombre d'air masse : AM_x . Dans cette expression, "x" représente le nombre d'atmosphères traversées par le rayonnement. Sur la **figure I-1**, "h" représente l'angle d'incidence des rayons lumineux en fonction de la position du soleil par rapport au sol. Les distances "OA" et "OM" correspondent à l'épaisseur de l'atmosphère traversée par le rayonnement solaire respectivement lorsque le soleil est au zénith, et lorsque qu'il est incliné. Le nombre d'atmosphère "x" est défini par la relation suivante :

$$x = \frac{OM}{OA} = \frac{1}{\sin h}$$

De ce fait, AM_0 correspond donc au rayonnement hors atmosphère, et AM_1 au rayonnement lorsque le soleil est au zénith. Le spectre $AM_{1.5}$ correspond au spectre de la lumière solaire après avoir traversé une épaisseur d'air pur correspondant à 1.5 fois l'épaisseur de l'atmosphère. Cette situation se présente en pratique lorsque le ciel est très clair et que le soleil se trouve à un angle $h = 41.8^\circ$ au dessus de l'horizon.

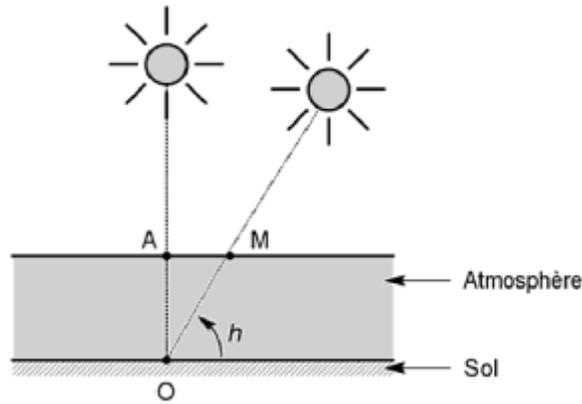


Figure I-1 : Schéma représentatif du nombre d'Air Masse [2]

La figure I-2 montre la densité de puissance spectrale du rayonnement solaire. Elle représente la puissance lumineuse incidente par unité de surface et par unité de longueur d'onde, pour les cas où $x = 0$ (AM0), et $x = 1.5$ (AM1.5).

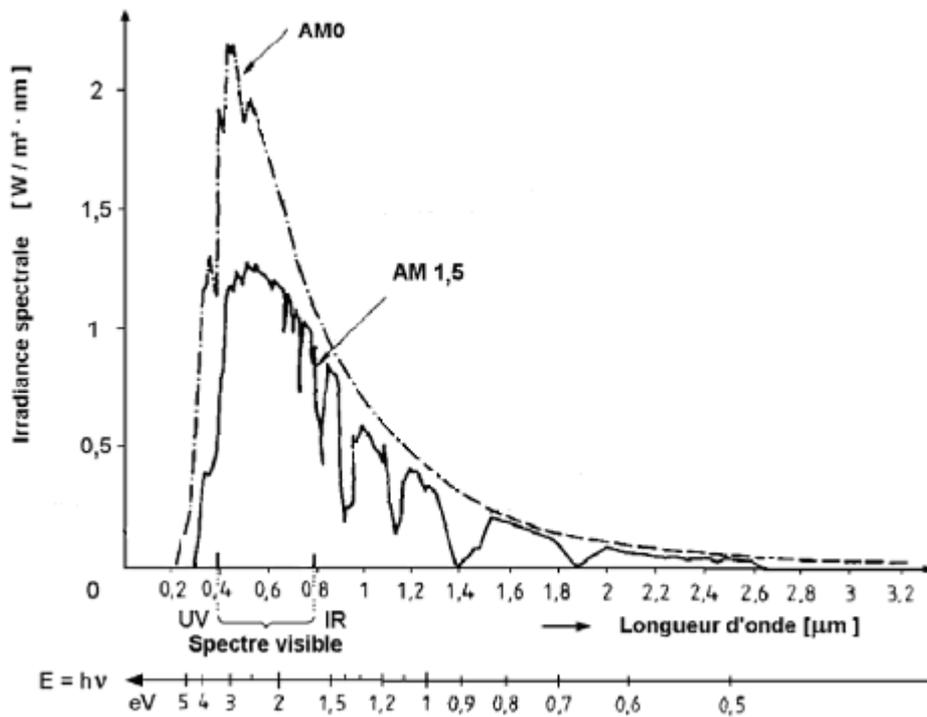


Figure I-2 : Densité de puissance spectrale du rayonnement solaire hors atmosphère (AM0) et sous une atmosphère avec une incidence de 41.8° (AM1.5) [2]

Le spectre AM1.5 est choisi comme référence par la communauté scientifique pour l'évaluation des performances des cellules solaires. Il est caractérisé par une densité de puissance incidente de 1000 W/m^2 à une température de 25°C .

I.2.1.2 Le coefficient d'absorption

D'un point de vue énergétique, le rayonnement solaire est constitué de photons de longueurs d'ondes λ (en mètre (m)) transportant une énergie E (en Joule (J)) selon la relation :

$$E = hv = h \frac{c}{\lambda}$$

h : constante de Planck $6.62.10^{-34}$ J.s
 c : vitesse de la lumière 3.10^8 m.s⁻¹
 v : fréquence en Hz

Sachant que $1 \text{ eV} = 1.6.10^{-19}$ J, on peut alors établir une relation directe entre l'énergie d'un photon (en électron volt (eV)) et sa longueur d'onde λ (en micromètre (μm)) :

$$E \text{ (eV)} = \frac{1.2419}{\lambda} \quad \lambda : \text{longueur d'onde } (\mu\text{m})$$

Dans une cellule solaire, l'effet photovoltaïque provient du fait qu'une partie du flux lumineux est restituée sous forme d'énergie électrique. La part de l'énergie lumineuse absorbée par le matériau constituant la cellule suit la loi suivante [2] :

$$E_{\text{abs}} = E_{\text{inc}} (1 - e^{-\alpha d})$$

E_{abs} : énergie absorbée en J
 E_{inc} : énergie incidente en J
 d : épaisseur du matériau en cm
 α : coefficient d'absorption en cm⁻¹

Pour une épaisseur donnée, plus le coefficient d'absorption " α " est élevé, plus l'énergie absorbée est grande. Ce coefficient dépend exclusivement de la nature du matériau et de la longueur d'onde de la lumière incidente. " α " est un paramètre très important qui caractérise la capacité d'absorption du spectre lumineux d'un matériau donné. L'épaisseur optimale du matériau absorbant est alors déterminée à partir de ce coefficient.

I.2.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

I.2.2.1 La notion de gap

La théorie des bandes [3], est un modèle qui permet de déterminer l'énergie permise des électrons. D'après ce modèle, si on considère le cas d'un atome isolé, les électrons

occupent des niveaux d'énergie discrets E_1, E_2, \dots, E_n . Dans d'un cristal, constitué d'un assemblage régulier d'atomes, les électrons occupent toujours des niveaux d'énergie discrets mais en raison de l'interaction entre les atomes (liaisons qui assurent la cohésion de l'édifice), ces niveaux d'énergie se transforment en bandes d'énergies, (correspondant aux niveaux d'énergie possibles pour les électrons), entre lesquelles s'intercalent des bandes interdites, comme le montre la **figure I.3**.

On distingue trois bandes caractéristiques :

- la bande de valence, dans laquelle les électrons sont liés à plusieurs atomes et assurent la cohésion du cristal,
- la bande de conduction, dans laquelle les électrons sont libres et assurent la conduction du courant électrique,
- et la bande interdite, ou "gap", qui sépare les bandes de conduction et de valence. L'énergie de la bande interdite est notée E_g .

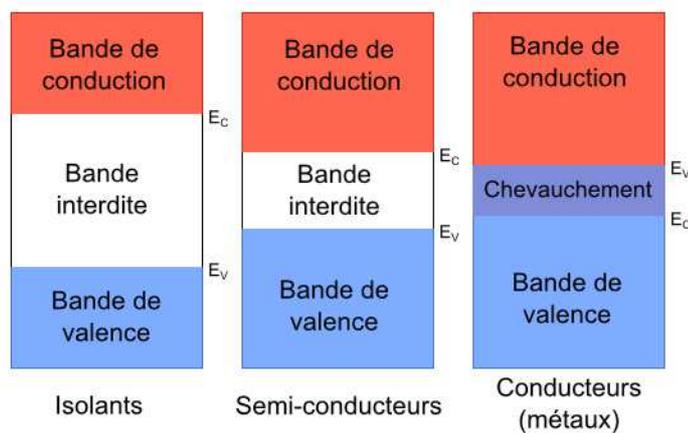


Figure I-3 : Schéma illustrant les bandes d'énergie dans des matériaux isolants, conducteurs, et semi-conducteurs

Lorsque la température est proche du zéro absolu, la bande de valence est la dernière bande complètement occupée par des électrons. La bande de conduction est de ce fait la bande suivante permise. En ce qui concerne la largeur du gap, elle caractérise le comportement conducteur, isolant, ou semi-conducteur d'un matériau. Pour un métal (par exemple le cuivre), les bandes de valence et de conduction se chevauchent. A contrario, un isolant présentera une bande de conduction très éloignée de la bande de valence (6 eV dans le cas du diamant).

Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, l'énergie de la bande interdite est suffisamment faible (compris entre 0.5 à 2 eV) pour permettre aux électrons de valence de transiter vers la bande de conduction. Si un apport énergétique extérieur (thermique et/ou rayonnement électromagnétique), appliqué au matériau, est supérieur à l'énergie de la bande interdite (gap), un courant de conduction électronique est alors généré. Les matériaux semi-conducteurs constituent les principaux candidats pour la création d'un courant par conversion de l'énergie solaire. Le plus connu reste le silicium avec un gap de 1.12 eV.

I.2.2.2 La jonction P-N

Il existe deux sortes de semi-conducteurs, les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques. Les semi-conducteurs sont dits intrinsèques lorsqu'il s'agit de matériaux purs et que leur comportement électrique ne dépend que de leur structure. Leur conduction est activée seulement par effet thermique. A l'inverse, dans les semi-conducteurs extrinsèques, les propriétés électriques des semi-conducteurs extrinsèques sont activées par dopage, ce qui modifie localement la configuration électronique. Il existe deux types de dopage, le dopage de type N et le dopage de type P. Un semi-conducteur est qualifié de type N lorsque l'on y introduit un léger excès de charges négatives : des électrons, tandis qu'un semi-conducteur de type P possède un léger excès de charges positives appelées "trous". Par exemple, dans le cas du silicium qui est un atome tétravalent, le dopage N est réalisé par l'addition d'un atome pentavalent (par exemple le phosphore), alors que le dopage P est réalisé par l'addition d'un atome tétravalent (par exemple le bore).

La jonction P-N est réalisée au contact d'un semi-conducteur de type P et d'un semi-conducteur de type N comme le montre la **figure I-4**. Les électrons et les trous vont alors se recombiner entre eux au niveau de l'interface P-N. Lorsque l'équilibre est atteint, on obtient aux frontières de la jonction une zone chargée négativement du côté P et une zone chargée positivement du côté N. Il y a donc création d'un champ électrique à l'interface de ces deux zones.

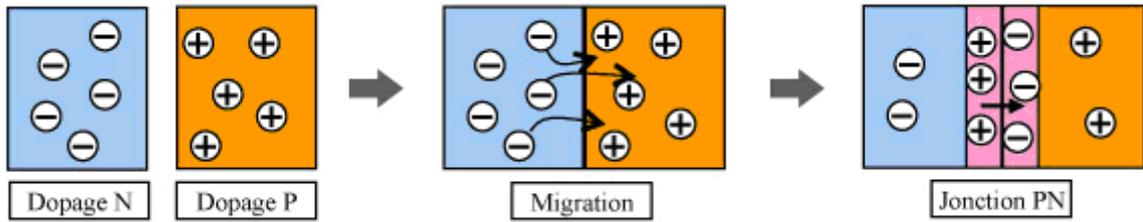


Figure I-4 : Schéma de création d'une jonction P-N

La grande majorité des cellules solaires génèrent leur courant photoélectrique grâce cette jonction P-N. Si les matériaux réalisant la jonction P-N sont identiques au dopage près, on parle d'homojonction. Lorsque les matériaux de type P et N sont différents, on parle alors d'hétérojonction.

I.2.2.3 L'effet photovoltaïque

Les photons incidents issus du rayonnement solaire peuvent être absorbés par le matériau semi-conducteur de type P de la cellule solaire si leur énergie est supérieure ou égale au gap du matériau : $E_g \leq h\nu$. L'énergie des photons absorbés sert à créer une paire électron-trou susceptible d'être mobile dans le matériau. Si cette paire électron-trou est générée proche de la jonction P-N, ou si elle est assez mobile pour atteindre celle-ci sans se recombiner, elle est dissociée. Ceci est dû à la forte différence de potentiel de cette zone. Les trous sont propulsés vers la zone P et les électrons vers la zone N. Les porteurs de charge sont ensuite récoltés au niveau des contacts métalliques de la cellule pour générer un courant électrique (**figure I-5**).

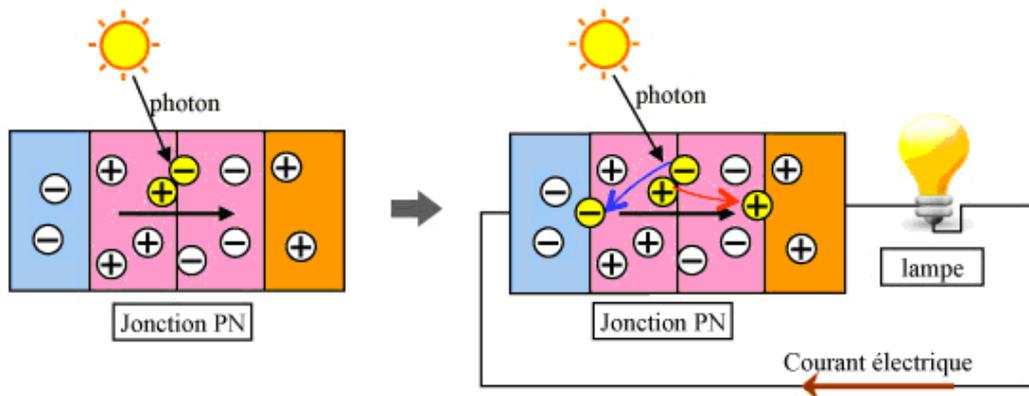


Figure I-5 : Processus de génération d'un photocourant

I.2.2.4 Le rendement théorique

En considérant la jonction P-N décrite dans le paragraphe précédent, il apparaît que l'énergie lumineuse incidente à la structure n'est pas totalement absorbée. Plusieurs mécanismes de perte d'énergie du rayonnement solaire sont à prendre en compte dans le processus de conversion photovoltaïque. Tout d'abord, le gap " E_g " du matériau photo-absorbant impose une longueur d'onde de coupure " λ_c " dans le spectre d'absorption (**figure I-6**). Ainsi les photons de longueur d'onde supérieure à λ_c (d'énergie inférieure à E_g) ne seront pas absorbés. On définit ainsi la partie utile du spectre solaire. Ces photons d'énergie inférieure à E_g traversent le matériau sans être absorbés et donc sans générer de paires électrons-trous. De plus, tous les photons d'énergie supérieure ou égale à E_g ne sont pas absorbés. Certains d'entre eux sont réfléchis à la surface de la cellule et l'excédent d'énergie apporté par les photons absorbés est en grande partie perdu et cédé au système sous forme de chaleur. Enfin, tout électron excité ne participe pas forcément au courant photoélectrique, des mécanismes de recombinaison des paires électrons-trous sont à prévoir de même que des courants de fuites induits dans la cellule.

Le rendement d'une cellule solaire est défini comme le rapport entre la puissance électrique fournie par le système et la puissance lumineuse du rayonnement incident. Si l'on considère une cellule idéale, c'est-à-dire que tout photon d'énergie supérieure à E_g est absorbé et que tout électron participe au photocourant (sans recombinaison), et en connaissant le nombre de photons pour chaque longueur d'onde, on peut donc évaluer la puissance électrique maximale issue de la conversion photovoltaïque.

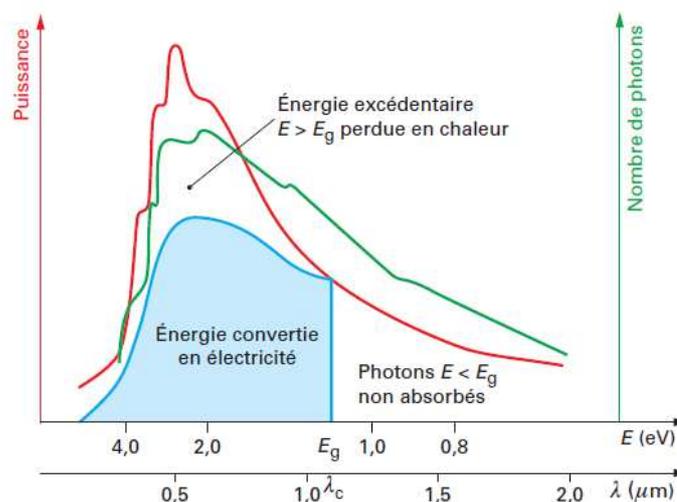


Figure I-6 : Part de l'énergie utile du spectre solaire lors de sa conversion photovoltaïque [1]

Dès 1956, J. Loferski a évalué le rendement théorique sous les conditions d'un spectre AM0 [4]. L'étude la plus connue est celle de W. Shockley et H. Queisser en 1961 qui définit la limite de Shockley-Queisser comme la limite théorique du rendement pour une cellule à simple jonction P-N en fonction du gap [5]. Ces études montrent que les rendements théoriques des systèmes à jonction simple offrent des maxima d'environ 30% pour des gaps allant de 1.1 à 1.6 eV.

I.2.3 Le développement du photovoltaïque

Le terme "photovoltaïque" vient du grec "phôtos" qui signifie *lumière* et de "Volta" nom du physicien Italien qui découvrit la pile électrique en 1800. Son principe a été découvert par un physicien Français, E. Becquerel en 1839 [6] qui est le premier à observer un courant électrique lorsque l'on éclaire des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongées dans une solution acide. Il fallut ensuite attendre 1877 pour que W. Adams et R. Day découvrent l'effet photovoltaïque du sélénium [7]. La première cellule solaire a été réalisée en 1883 par C. Fritts grâce à une jonction solide à base de sélénium et d'or. Son rendement était d'environ 1% [8]. C. Fritts fut le premier à croire à l'immense potentiel de l'énergie solaire. Ce phénomène a été présenté pour la première fois par H. Hertz en 1887 [9]. Mais il ne fut reconnu par la communauté scientifique qu'à partir de 1905, lorsque A. Einstein expliqua physiquement l'effet photoélectrique [10] en utilisant le concept de particule de lumière, appelé aujourd'hui photon, et celle des quanta d'énergie initialement introduit par M. Planck. Il explique alors que ce phénomène est provoqué par l'absorption de photons lors de l'interaction du matériau avec la lumière, ce qui lui valut le prix Nobel de physique en 1921.

La recherche dans le domaine du photovoltaïque progressa très lentement jusqu'en 1941, avec la découverte par R. Ohl de la première jonction P-N dans le silicium [11]. Ensuite, en 1954, les chercheurs D. Chapin, C. Fuller, et G. Pearson de "Bell Telephone" réalisèrent la première cellule photovoltaïque à base de silicium cristallin de rendement supérieur à 6% [12]. Cette étape marquera véritablement la naissance de l'électricité photovoltaïque. A l'époque, le prix très élevé des cellules solaires limitait leur application au domaine spatial. Des progrès rapides ont ainsi été engendrés et le premier satellite équipé d'un système photovoltaïque "Vanguard I" fut lancé en 1958 [13]. "Hoffmann Electronics" élaborera ces panneaux et présenta en 1960 une cellule solaire avec un rendement record de 14%. L'évolution des rendements de cellules à base de silicium fut ensuite ralentie jusqu'en 1973,

où la première crise pétrolière marqua la société et le monde industriel. Pour des raisons d'indépendance énergétique, un intérêt fut porté sur l'énergie photovoltaïque et son développement terrestre. Ce marché en plein essor dominé par le silicium cristallin (80% de la production) voit apparaître les premières centrales photovoltaïques et la production industrielle de panneaux solaires à usage domestique. Le prix des cellules solaires a considérablement diminué et est passé de 100 \$/Watt en 1970 à 20 \$/Watt en 1980 pour atteindre en 2010 environ 2 \$/Watt.

Cet essor a également permis une avancée considérable de la recherche scientifique tant sur les rendements que sur la structure des cellules photovoltaïques. On peut ainsi décliner différentes technologies comme les cellules en films minces, ou encore les cellules mono- et multi-jonctions à base de matériaux semi-conducteurs épitaxiés. Depuis peu, des technologies émergentes comme les cellules organiques ou à pigments photosensibles commencent à se développer. Les spécificités de ces différentes technologies ainsi que leur état de l'art sont présentés dans la prochaine partie.

I.3 Les différentes technologies photovoltaïques

A ce jour, de nombreuses technologies existent pour la réalisation des cellules photovoltaïques. Leurs propriétés, leurs structures ainsi que leurs performances sont très différentes. Cette partie résume brièvement les spécificités de chacune de ces technologies. En préambule, la **figure I-7** montre l'étendue de l'évolution de leur rendement au fil des ans. Cet état de l'art réalisé par le NREL s'articule autour de quatre familles technologiques : la filière du silicium cristallin, la technologie III-V, les technologies nouvelles et émergentes et la technologie des films minces. Les rendements de cellules solaires annoncés dans ce chapitre seront des rendements appliqués aux cellules et non aux modules. Un assemblage de plusieurs cellules photovoltaïques constitue un module qui présentera un rendement plus faible qu'une cellule unique à cause de sa taille plus importante.

I.3.1 La technologie du silicium cristallin

Le silicium est un semi-conducteur appartenant au groupe IV(A) du tableau périodique, c'est un atome tétravalent. La jonction P-N est réalisée par le dopage du silicium en introduisant soit un élément du groupe V(A), pentavalent (par exemple : P, As, Bi, Sb) afin de produire des charges négatives (type N) ; soit un élément du groupe III(A), trivalent (par exemple : Al, Ga, B) pour inclure des "trous" ou charges positives (type P). Le silicium cristallin est le matériau le plus employé dans le domaine du photovoltaïque. On comptabilise déjà plus de 70 ans de recherche intensive sur ce matériau. Il a littéralement inondé le marché mondial (plus de 87%) et dépasse de loin les autres technologies en termes de production industrielle et de rapport qualité/prix. Le silicium peut également être utilisé à l'état amorphe, cependant cette technologie sera décrite dans la partie consacrée à la technologie des films minces au I.3.4 de ce chapitre.

I.3.1.1 Le silicium mono- et multi-cristallin

Il est possible de réaliser des cellules à partir de silicium, soit *monocristallin*, soit *multicristallin*. La production des "wafers" de silicium monocristallin (fines tranches de silicium) se fait par la découpe de lingots de silicium eux même obtenus principalement par la technique de Czochralski [2, 14] qui consiste à étirer des barreaux cylindriques à partir de silicium fondu. Comme le montre la **figure I-8 a.**, les cellules obtenues sont de couleur

Best Research-Cell Efficiencies

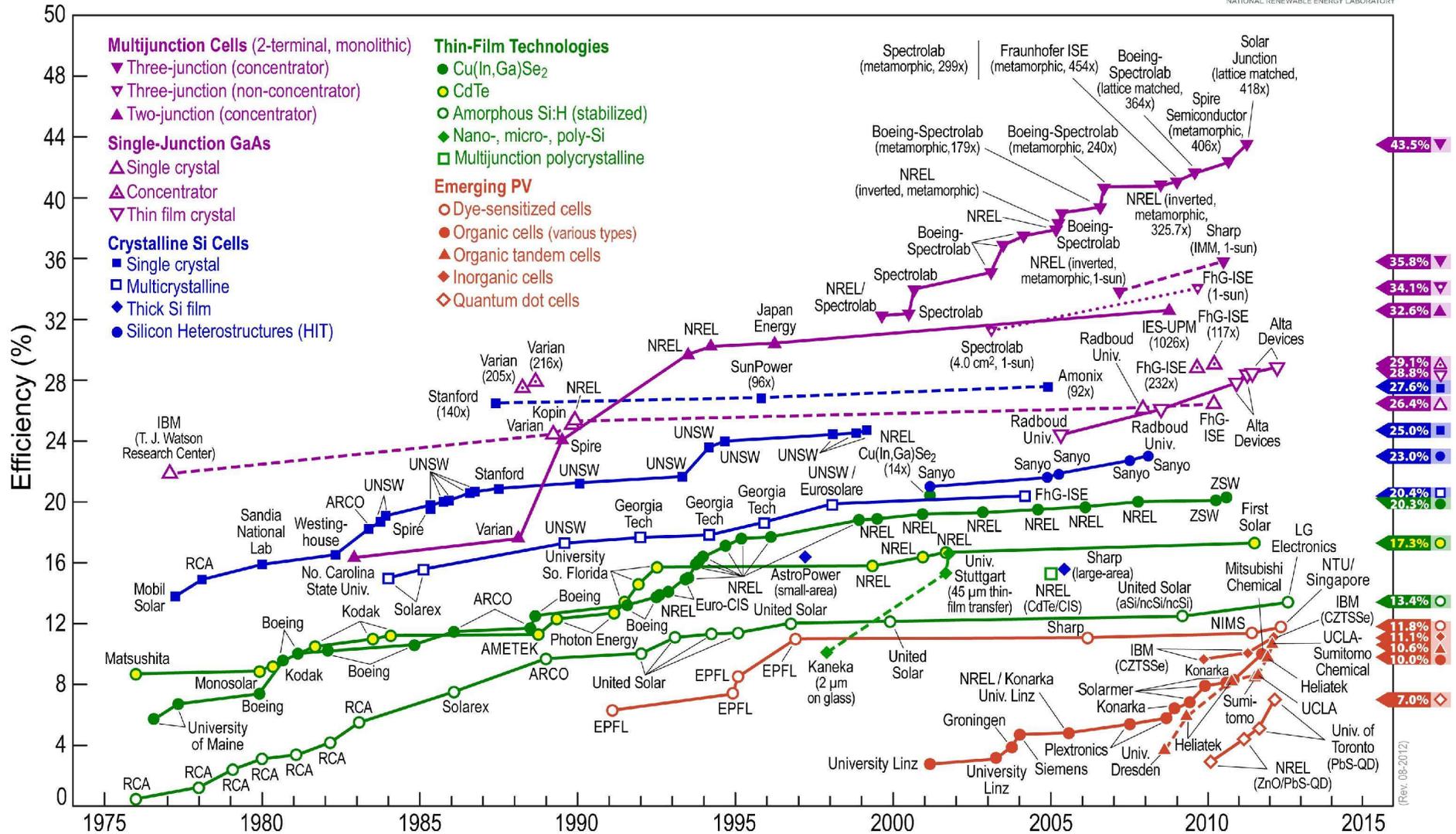


Figure I-7 : Etat de l'art des différentes technologies photovoltaïques (source NREL)

gris bleuté et présentent un aspect uniforme. Le silicium multicristallin quant à lui, résulte de la refonte des déchets provenant du tirage de monocristaux ou du silicium métallurgique purifié. Son procédé économise de la matière car les wafers produits sont directement de formes carrés, plus faciles à agencer, et le rendement en matière est bon. Les cellules réalisées à partir de silicium multicristallin n'ont pas un aspect uniforme (**figure I-8 b.**), on observe des motifs créés par l'assemblage des cristaux.

Les cellules à base de silicium monocristallin possèdent les meilleurs rendements 25.0% [15, 16] contre 20,4% pour le silicium polycristallin [17]. Le silicium polycristallin est la technologie la plus répandue avec environ 50% du marché mondial, car elle offre des coûts de fabrication maîtrisés. Cependant, son procédé de fabrication reste très onéreux et énergivore.

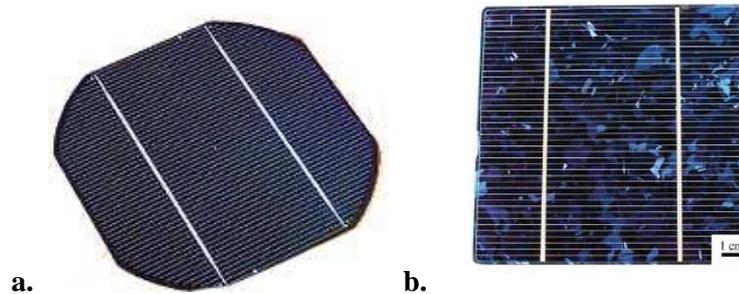


Figure I-8 : Cellule photovoltaïque en silicium **a.** monocristallin et **b.** multicristallin

I.3.1.2 Les limitations du silicium cristallin

La technologie du silicium cristallin a envahi le marché industriel en s'implantant dans toutes les applications terrestres. Il est peut-être le plus compétitif dans l'installation de modules à grande échelle. Il reste cependant peu qualifié pour les applications électroniques. Les raisons sont multiples, tout d'abord, son procédé de fabrication est peu adapté à la miniaturisation et sa technologie en serait trop onéreuse. De plus, le silicium cristallin est un matériau présentant un gap indirect de 1.12 eV qui correspond à une transition électronique indirecte assistée par un phonon entre les bandes de valence et de conduction du silicium cristallin. L'émission de phonons, inhérente au gap indirect du silicium cristallin, s'accompagne d'une dissipation thermique. Ce matériau présente de ce fait, un coefficient d'absorption très faible (de l'ordre de 10^3 cm^{-1} au lieu de 10^5 cm^{-1} pour la plupart des autres technologies) et nécessite donc des épaisseurs de matériaux importantes pour absorber

efficacement le spectre lumineux incident (100 à 200 μm). A titre de comparaison, les films minces (matériaux à gap direct) présentent des épaisseurs de matériaux photo-absorbants comprises entre 1 et 2 μm . Ainsi, les épaisseurs optimales pour des cellules solaires à base de silicium cristallin ne sont pas compatibles avec le souhait de miniaturiser la cellule solaire et de faciliter son intégration dans le module énergétique d'un capteur communicant.

I.3.2 La technologie des semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V, constitués par l'association de deux éléments des groupes III(A) et V(A), sont considérés comme des matériaux photovoltaïques à haut rendement. Par exemple les cellules à simple jonction d'arséniure de gallium GaAs possèdent le record mondial de rendement de 28.8% en 2012 [18].

I.3.2.1 Les cellules multi-jonctions

D'une manière plus générale, les composés III-V offrent une multitude de gaps allant de 0.16 eV pour InSb à 2.24 eV pour GaP permettant ainsi de balayer l'ensemble du spectre solaire. Ils sont souvent utilisés pour former des cellules à jonctions multiples. Le principe de ces cellules multi-jonctions repose sur une meilleure absorption du spectre solaire réalisée par un empilement de plusieurs jonctions P-N de gaps différents. Chacune de ces jonctions est dédiée à une partie du spectre solaire afin de garantir sans recouvrement une division spectrale efficace. La jonction P-N avec le gap le plus élevé est placée en surface pour absorber les photons issus des plus faibles longueurs d'ondes (les plus énergétiques), et les autres jonctions se disposent par gap décroissant afin d'absorber les photons issus des longueurs d'ondes plus élevées (**figure I-9**). L'efficacité de la cellule est ainsi améliorée avec l'élévation de la limite théorique du rendement (supérieur à 50%). On obtient alors des rendements record à 34.1% [19].

I.3.2.2 Les concentrateurs

En combinant une technologie multi-jonctions avec un système optique basé sur la concentration du rayonnement solaire à l'aide de lentilles de Fresnel, les performances des cellules ainsi fabriquées sont grandement améliorées (**figures I-10 a. et b.**). Ces concentrateurs intensifient le rayonnement solaire, ils sont évalués en fonction d'un facteur

multiplicatif indiquant la valeur de l'intensité lumineuse reçue par la cellule solaire. On obtient par cette technique les valeurs de rendement les plus élevées pour les cellules III-V à triples jonctions allant jusqu'à 43.5% pour un équivalent de 418 fois la puissance solaire reçue (418 soleils) [20] (contre 34.1% pour un éclairage de 1 soleil).

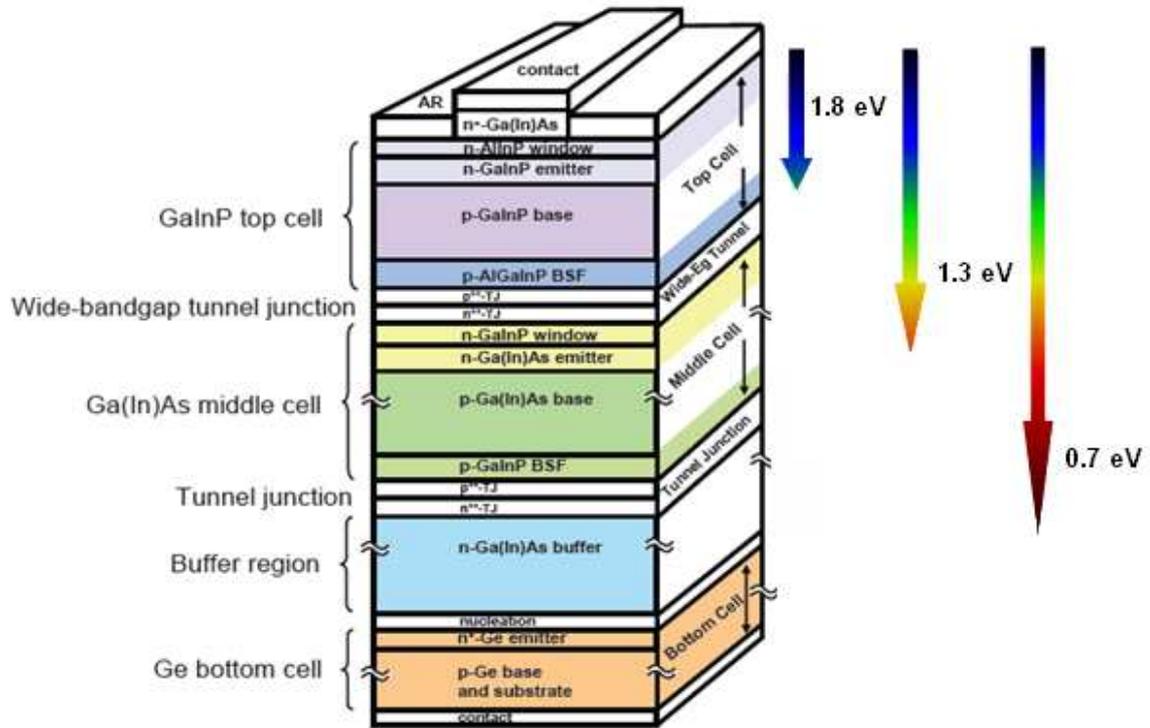


Figure I-9 : Structure épitaxiale détaillée d'une cellule à triples jonctions

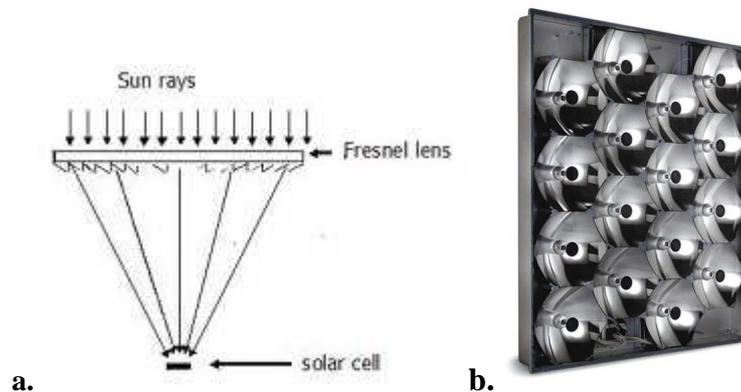


Figure I-10 : Concentrateur solaire a. Schéma de fonctionnement et b. Illustration

Cette exploitation n'est intéressante que dans les zones de fort rayonnement direct comme la zone méditerranéenne ou encore le domaine spatial. De plus, il est nécessaire d'avoir un mécanisme fiable de suivi du soleil par le dispositif de concentration. Enfin, la forte intensité lumineuse produite implique des contraintes thermiques très élevées.

I.3.2.3 Les limitations des semi-conducteurs III-V

La technologie des semi-conducteurs III-V se montre très efficace en terme de rendement et semble donc très séduisante dès lors qu'une miniaturisation des dispositifs est envisagée (noeud de capteurs communicants). Cependant, outre la disponibilité des matériaux (indium, gallium...) la composant, la croissance épitaxiale de ce type de cellule multi-jonctions reste un challenge difficile à maîtriser et très onéreux. Dans une cellule photovoltaïque multi-jonctions, il s'avère nécessaire de placer des jonctions tunnels entre chacune des jonctions P-N permettant d'acheminer sans perte les porteurs photogénérés dans les zones P-N aux extrémités de la cellule (collecteurs de courant). Une autre difficulté technologique consiste à adapter le courant photogénéré dans chacune des jonctions P-N car la jonction la moins efficace imposera son courant aux deux autres (dans le cas d'une cellule triple jonctions). Ces cellules restent donc difficiles à mettre en œuvre voir même impossible à réaliser par des techniques à bas coûts.

I.3.3 Les technologies émergentes

Les cellules solaires à base de silicium cristallin, de semi-conducteurs de type III-V ou encore les matériaux en films minces qui seront discutés en dernier point sont à un niveau de maturité technologique avancé. La recherche sur ces matériaux se concentre maintenant sur leur développement à grande échelle ou sur l'élaboration de techniques de synthèses moins coûteuses. Cependant, quelques structures originales sont également étudiées depuis les vingt dernières années. Ces nouvelles technologies encore à l'état de recherche expérimentale restent tout de même intéressantes pour leur faible coût de production.

I.3.3.1 Les cellules organiques

Ces cellules utilisent soit des polymères semi-conducteurs soit des matériaux moléculaires. Les procédés de fabrication de ces macromolécules sont issus de la pétrochimie.

Leur coût de revient est plus faible et les cellules sont plus légères et moins fragiles. Leur nature flexible constitue également un atout majeur.

Leur principe de fonctionnement est similaire à celui des semi-conducteurs inorganiques. Les polymères servant de donneurs d'électrons (dits de type P) sont caractérisés par la présence d'électrons π . Ces électrons, une fois excités par les photons, forment des paires électrons-trous qui seront ensuite dissociées grâce à un matériau accepteur d'électrons (dit de type N) sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. Les paires électron-trou photogénérées demeurent extrêmement localisées et possèdent une forte énergie de liaison. La cellule organique la plus connue est basée sur l'insertion de molécules de fullerène de type N (**figure I-11 a.**) entre les chaînes d'un polymère conjugué de type P (PEDOT : PSS) (**figure I-11 b.**).

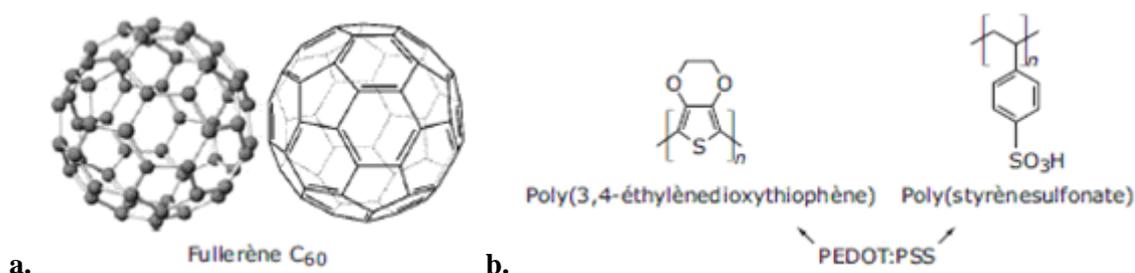


Figure I-11 : Formule chimique et structure **a.** du fullerène, **b.** du PEDOT : PSS [21]

Ce type de cellule présente un rendement de conversion proche de 10% [22] et culmine à 10,6% pour une cellule en tandem [23]. Leur principale faiblesse réside dans leur durée de vie limitée induite par l'oxydation des polymères sous illumination et dégradant fortement les performances électriques de la cellule solaire.

I.3.3.2 Les cellules à points quantiques

Plus communément appelées QDSCs ("Quantum Dot Solar Cells"), ces cellules solaires sont constituées principalement de points quantiques : ces points ou boîtes quantiques sont des nanocristaux de matériaux semi-conducteurs dont les dimensions sont inférieures à 10 nm. Ces nanocristaux se comportent comme des puits de potentiel dont les dimensions favorisent la présence d'effets quantiques et concentrent les électrons et/ou les trous dans un espace à l'échelle de la longueur d'onde des électrons. Ce phénomène de confinement, proche

de celui de l'atome leur a valu le titre d' "atomes artificiels". Ces cellules ne sont encore qu'au premier stade de la recherche, mais un grand intérêt est porté sur ces effets de confinements localisés. Le record de cette technologie atteint à présent 7% de rendement grâce à des points quantiques de PbS [24].

I.3.3.3 Les cellules à pigments photosensibles

Les cellules à pigments photosensibles DSSCs ("Dye-Sensitized Solar Cells"), découvertes en 1991, sont plus communément appelées cellules de Grätzel du nom de leur inventeur [25]. Leur fonctionnement s'apparente à un système photo-électrochimique inspiré de la photosynthèse végétale. Elles sont composées principalement (**figure I-12 a.**) d'un électrolyte donneur d'électrons (l'iodure/triodure : I/I_3^- en solution dans l'acétonitrile) et d'un matériau semi-conducteur pulvérulent (TiO_2) imprégné d'un pigment photosensible (complexe de poly-pyridine de ruthénium). Sous l'effet du rayonnement solaire, le pigment est excité et émet un électron qui diffuse rapidement dans le semi-conducteur TiO_2 jusqu'à venir s'accumuler sur la paroi supérieure de la cellule. Une différence de potentiel entre les deux parois est créée. Le rôle majeur de l'électrolyte consiste à compenser l'électron perdu par le pigment avant qu'il ne se recombine. Les pigments photosensibles utilisés sont nombreux, ils peuvent être chimiquement modifiés afin d'absorber les photons de différentes gammes de longueur d'onde. Le *trithiocyanato 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine ruthénium(II)* plus connu sous le nom de "black dye" est illustré en **figure I-12 b.** Il absorbe les photons du proche infrarouge vers 900 nm.

Ce type de cellule connaît maintenant un intérêt croissant car leur coût de production est très faible par rapport à celui du silicium cristallin et même plus faible que les cellules en couches minces inorganiques. Elles atteignent de nos jours des rendements de 11% [26] et 11.4% [27]. Récemment, un rendement record de 12.3% a même été atteint en utilisant des pigments photosensibles à base de cobalt [28]. En dépit de quelques problèmes d'instabilité et de dégradation sous rayonnement ultraviolet, ces valeurs placent les cellules de Grätzel au même niveau de performance que les cellules en couches minces produites par des techniques de synthèse à bas coût.

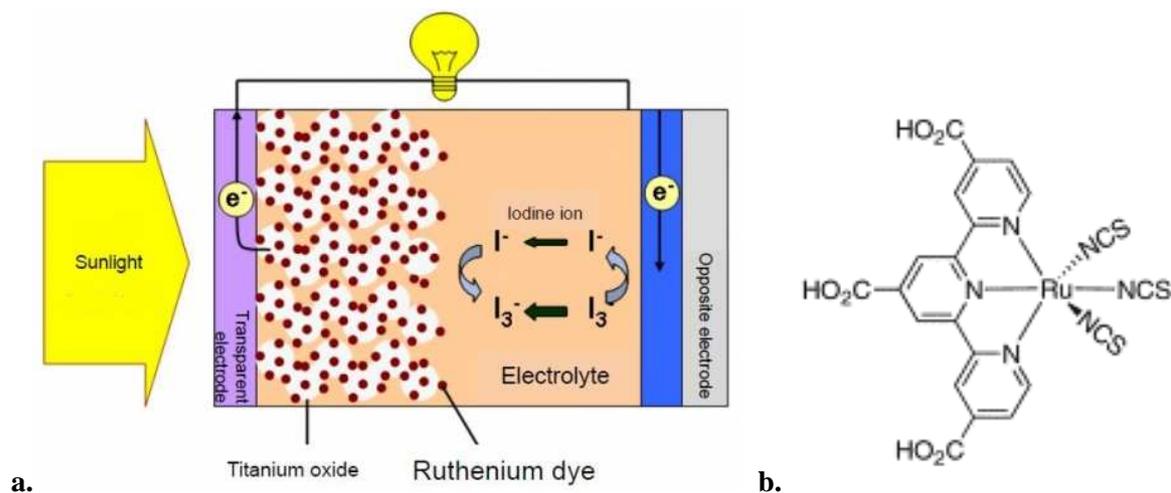


Figure I-12 : a. Structure de la cellule de Grätzel,
b. Exemple d'un complexe de polypyridine de ruthénium

Leur commercialisation est cependant freinée par l'utilisation d'un électrolyte liquide ce qui pose des problèmes industriels de stockage et de maintenance des produits corrosifs. Pour lever ce verrou technologique, des cellules de Grätzel tout-solide sont maintenant proposées. Une performance de 10.2% a été acquise dernièrement grâce à l'utilisation d'un électrolyte solide de CsSnI_3 dopé avec SnF_2 [29].

I.3.4 Les technologies en films minces

En raison de leur faible épaisseur (1 à 2 μm), la technologie "film mince" est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques possédant un gap direct contrairement au silicium cristallin. Ils peuvent donc absorber efficacement le rayonnement solaire incident sur une plus faible épaisseur que les cellules en silicium cristallin et possèdent un coefficient d'absorption plus élevé (environ 10^5 cm^{-1}). Ainsi, ils sont moins sensibles à l'échauffement et plus aptes à l'intégration.

La part des cellules solaires en couches minces dans le marché mondial du photovoltaïque dépasse à présent les 10%. Le coût de fabrication de ces cellules bien qu'encore trop élevé, est inférieur à celui des cellules en silicium cristallin. Parmi l'ensemble des technologies "films minces" étudiées, trois filières prédominent : le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe) et la filière chalcopyrite (Cu(In,Ga)(S,Se)_2)

I.3.4.1 Le silicium amorphe

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si) apparaît dans les années 1970, lorsque W. E. Spear et P. E. Lecomber s'aperçoivent qu'il est possible de contrôler le dopage P ou N du silicium avec des hydrures [30]. Le silicium amorphe est constitué d'atomes qui ne s'arrangent pas de façon ordonnée. De nombreuses liaisons pendantes créent des défauts électroniques susceptibles d'altérer les propriétés électroniques du matériau (**figure I-13 a.**). Une passivation de ces liaisons par un traitement sous hydrogène permet de diminuer les défauts résiduels inhérents aux liaisons pendantes, favorisant ainsi son utilisation dans le domaine de l'électronique. On parle alors de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Il s'agit d'un matériau présentant un gap de 1.7 eV et un coefficient d'absorption d'environ 100 fois supérieur à celui du silicium cristallin ce qui lui permet d'être déposé en couches minces. Le a-Si:H peut être déposé chimiquement en phase vapeur assistée par un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition : PECVD) et la structure de la cellule est de type PIN (**figure I-13 b.**). La couche intrinsèque "I" est formée en phase vapeur grâce à l'utilisation du silane pur (SiH_4) ou dilué avec un autre gaz (par exemple H_2). La formation des couches dopées P ou N est assurée par un mélange du silane avec des hydrures de natures différentes. En général du diborane (B_2H_6) est utilisé pour le dopage de type P et de la phosphine (PH_3) est utilisée pour le dopage de type N. Le gap du silicium amorphe, initialement de 1.7 eV, peut également être modulé. Des atomes de carbone introduits sous forme de méthane (CH_4) provoquent un élargissement du gap, tandis que des atomes de germanium introduits sous forme de germane (GeH_4) provoquent sa diminution. Par cette modulation de gaps, il est possible de réaliser des cellules à jonctions doubles ou triples.

Le silicium amorphe, bien qu'il constitue une part importante des cellules solaires en couches minces, souffre de plusieurs limitations. Tout d'abord, les effets de recombinaison à l'interface sont nombreux et limitent le rendement. Mais l'inconvénient majeur de ce matériau réside en sa dégradation rapide sous illumination au cours du temps. Cet effet est observé dès 1977 et porte le nom des chercheurs qui l'ont découvert : l'effet Staebler-Wronski [31]. Cette dégradation est attribuée à la dissociation aléatoire des liaisons Si-Si ou Si-H. Plus important dans les cellules à simple jonction que dans les cellules à jonctions multiples, il peut rapidement faire chuter les performances des cellules jusqu'à 20 à 25% de leur puissance initiale. Il peut également être réversible dans certains cas, c'est pour cette raison que l'on parle de rendement stabilisé pour ce type de cellule. Jusqu'à présent, le rendement stabilisé

d'une cellule simple jonction à base de silicium amorphe atteint 10,1% (2009) [32] et 13.4% en 2012 par la société "LG Electronics" (figure I-7). Il existe également d'autres technologies de films minces à l'étude utilisant le silicium comme principal élément. Par exemple, une technologie basée sur une couche mince de silicium cristallin poreuse d'une épaisseur de 43 μm (appelée "thin film transfer" Si) a atteint un record de 19.1% en 2011 [33]. On peut également citer les cellules photovoltaïques nano-Si, micro-Si, ou encore poly-Si. Celles-ci sont essentiellement utilisées pour former des cellules à jonctions multiples avec le silicium amorphe afin de tenter de diminuer sa dégradation au cours du temps. Elles présentent un rendement culminant à 12.4% en 2011 [34].

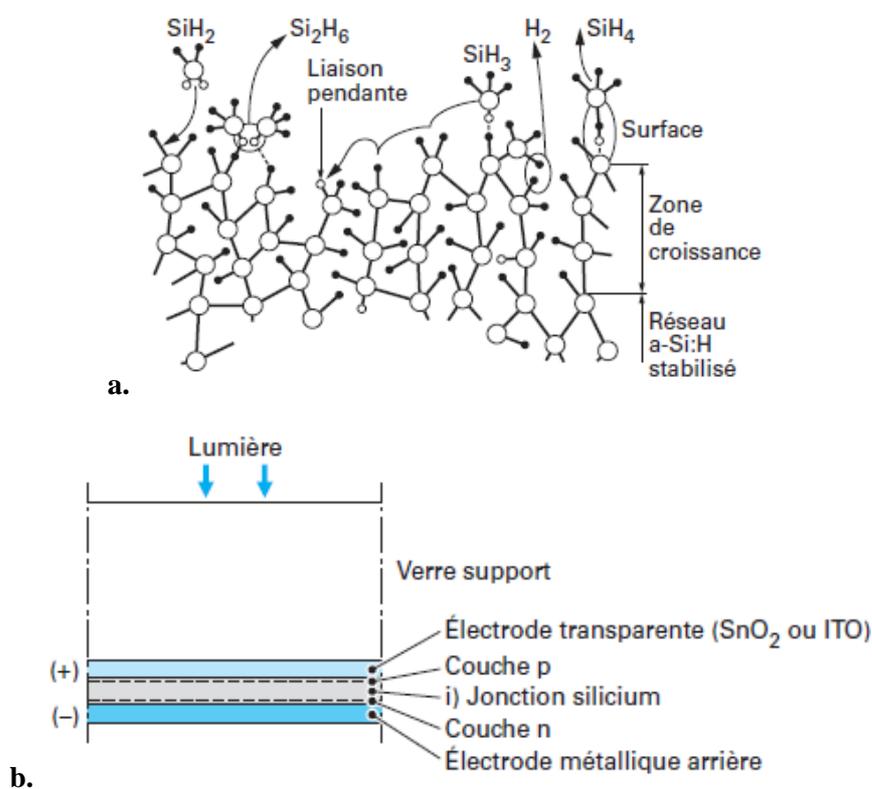


Figure I-13 : a. Structure du silicium amorphe hydrogéné, b. Structure d'une cellule PIN [35]

I.3.4.2 Le tellure de cadmium, CdTe

Le tellure de cadmium (CdTe) est un semi-conducteur de type II-VI. Ces propriétés semi-conductrices ont été étudiées à partir des années 1950 [36-37]. Le CdTe possède un gap de 1.45 eV proche de la valeur idéale. Les premières cellules à base de CdTe sont réalisées dans les années 1960 en déposant du sulfure de cadmium CdS de type N sur un monocristal de CdTe de type P. Leur rendement avoisine les 5% [38]. Quelques années plus tard

apparaissent les premières cellules en couches minces de CdTe avec un rendement légèrement supérieur à 2% [39]. Leur structure reste proche de celle d'aujourd'hui (**figure I-14**). Un substrat de verre sert de support à la fabrication sur lequel est déposé successivement un oxyde transparent conducteur (Transparent Conductive Oxide : TCO), une fine couche de CdS puis de CdTe pour finir par le contact métallique.

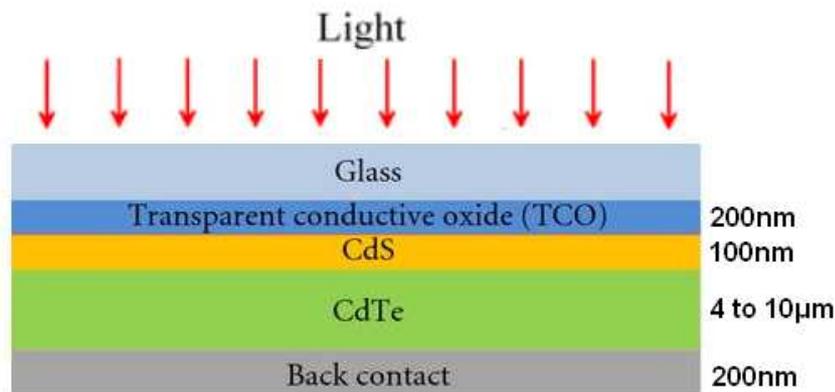


Figure I-14 : Structure d'une cellule type CdTe/CdS

Cette hétérojonction CdTe/CdS fut par la suite l'objet de nombreuses études dans les années 1980, conduisant à des cellules à 10% de rendement [40]. Un rendement record de 16.5% était attribué au NREL depuis 2001 [41]. Celui-ci a tout dernièrement été dépassé par une cellule CdTe d'un rendement de 17.3% réalisée par First Solar en 2011 [42]. Ce matériau a longtemps prédominé dans la filière des films minces, souvent qualifié d'alternative au silicium afin de produire des cellules solaires à faible coût de fabrication. Il est même produit industriellement depuis une dizaine d'année. Le CdTe possède l'avantage d'absorber environ 90% des photons transmis sur quelques micromètres. Son système binaire est également plus facile à obtenir que d'autres systèmes ternaires ou quaternaires.

Cependant, depuis l'arrivée des composés de type chalcopyrite qui conduit à l'obtention de rendements plus élevés, cette filière est restée au second plan. De plus, certains problèmes subsistent. Tout d'abord, l'interdiffusion de CdS et CdTe fait chuter les performances de la cellule. Cette interdiffusion est directement liée à un fort taux de recombinaison à l'interface CdS-CdTe. Un autre problème, difficile à résoudre, est la formation d'un contact ohmique entre le CdTe et le contact métallique arrière. Ce problème vient du fait que le dopage de type P du CdTe reste faible à cause de sa tendance naturelle à l'autocompensation. Afin de minimiser la résistance de contact, on peut utiliser des métaux

ayant un potentiel très élevé, mais de tels métaux coûtent chers. Une autre solution consiste à déposer une fine couche de carbone ou d'un semi-conducteur à base de Te comme HgTe ou ZnTe:Cu. Ces problèmes techniques sont les principales limitations de cette filière, mais un problème d'ordre environnemental bien plus grave limite son développement. La toxicité du cadmium a été mise en évidence par la directive européenne RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*) publiée en 2003 [43]. Elle interdit le cadmium, le plomb ainsi que d'autres substances toxiques dans les produits électroniques (avec certaines exceptions) à compter de juillet 2006. Certains pays comme les Pays Bas ou le Japon ont déjà totalement interdit son usage. Le risque n'est pas lié à l'utilisation de tels modules du fait de la très faible concentration en cadmium, mais à la manipulation en usine lors de l'élaboration des cellules ainsi que lors du futur recyclage de ces produits.

I.3.4.3 La filière chalcopyrite et k esterite

Le terme chalcopyrite regroupe l'ensemble des composés   base de cuivre, d'indium et de sélénium ainsi que leurs dérivés   base de gallium et de soufre, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ que l'on note CIGS. Le $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ est le composé le plus fréquemment employé   l'heure actuelle dans la filière des cellules photovoltaïques en couches minces avec des rendements de 20% en laboratoire (**figure I-7**).

D'un point de vue historique, l'étude des semi-conducteurs   base de cuivre débuta en 1954 gr ce aux travaux de D. Reynolds sur l'hétérojonction formée entre CdS et Cu [44]. Il fut plus tard démontré que cette hétérojonction était en fait formée entre CdS et CuS [45]. Ce type de cellule CuS/CdS fut alors développé en même temps que CdTe/CdS et atteignit 6% au début des années 1970 [46] puis 10% en 1980   l'Institut de Conversion de l'énergie   l'Université de Delaware [47]. Cependant, 1980 semble être l'année charnière pour ces cellules qui affrontent des problèmes d'instabilités incontournables. Une autre raison de l'abandon du développement de cellules   base de CuS est la conséquence du développement d'une autre filière : le CIGS. Plus précisément, l'étude des semi-conducteurs de chalcopyrites apparaît en 1964 avec les travaux de E. Parthé sur le système ternaire $(\text{Cu,Ag})(\text{Al,Ga,In})(\text{S,Se,Te})_2$ [48]. Par la suite, en 1974, S. Wagner *et al.*  laborent la première photopile par évaporation de CdS de type N sur monocristal de CuInSe_2 de type P avec un rendement de 12.5% [49]. Peu d'intérêts sont portés sur ce type de structure jusqu'en 1981 avec l'obtention d'un rendement de 9.4% sur une première cellule en films minces

polycristallins faite à partir de ces matériaux [50]. La filière des cellules en couches minces reste pourtant dominée par le CdTe qui offre de meilleurs rendements. Cependant, l'utilisation d'autres éléments comme le gallium et le soufre pour former des alliages de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [51] et de $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ [52] inversa la tendance au début des années 1990.

Les alliages formés à partir de l'introduction du gallium et/ou du soufre, permettent d'améliorer le gap ainsi que les performances électriques de la cellule solaire. Grâce à la découverte de tels dopants, le CIGS connut une évolution rapide : il est maintenant le matériau photovoltaïque le plus performant dans la technologie des films minces. Ces valeurs de rendement atteignent 19.9% en 2008 (NREL) [53] et même plus récemment 20.3% en 2011 (ZSW) [54]. De telles performances lui permettent de rivaliser avec le silicium cristallin (**figure I-7**). Sa commercialisation bien qu'encore faible ne cesse d'augmenter. Le CIGS fait encore l'objet de nombreuses études autant dans la compréhension des mécanismes d'interfaces que dans l'étude des voies de synthèse à bas coût. Sa principale limitation réside dans l'appauvrissement des ressources planétaires en indium, qui devient de plus en plus un élément rare et cher ce qui limite fortement sa production à grande échelle. Son indice de risque "relative supply risk index" donné par la "British Geological Survey" est en 2012 de 7.6 pour un maximum de 9.5, et son abondance est chiffrée à 0.052 ppm [55] (pour comparaison, Cu : 27 ppm, Zn : 72 ppm, Ga : 16 ppm, Sn : 1.7 ppm, S : 404 ppm et Se : 0.13 ppm). L'indium a vu sa production s'intensifier de manière brutale ces dernières années avec la commercialisation d'écrans plats à cristaux liquides ou à diodes électroluminescentes organiques (Organic Light-Emitting Diode : OLED) forts consommateurs d'oxyde d'indium-étain (Indium Tin Oxide : ITO). Sa consommation ne fait qu'augmenter et les géologues estiment que les gisements mondiaux seront épuisés dans quelques années.

De ce problème a découlé le développement d'un autre matériau : le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Le CZTS appartient à la famille des kèsterites. Ce matériau, encore peu développé, est de plus en plus étudié. Il est classé par le NREL comme une cellule inorganique dans les technologies émergentes (**figure I-7**) mais peut également s'apparenter à la technologie des films minces. Le CZTS est beaucoup moins performant que les autres matériaux cités ci-dessus mais reste un matériau d'actualité. Il est surtout vu comme une alternative au CIGS dans un futur proche du fait de la raréfaction des matières premières nécessaires à sa fabrication (indium et gallium).

La première synthèse du système quaternaire, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd,Fe,Mn,Ni})(\text{Si,Ge,Sn})(\text{S,Se})_4$ date de 1967 avec les travaux de R. Nitsche [56], et ses propriétés photovoltaïques furent démontrées plus tard en 1988 [57]. La première cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ fut réalisée en 1997 avec un rendement de 2.3% [58]. Ensuite, divers travaux d'optimisation des dépôts ont amélioré ses propriétés électriques conduisant à une cellule d'environ 6.7% en 2008 [59] puis 6.8% en 2010 [60]. Plus récemment l'utilisation du sélénium pour former un alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ donna à ces cellules des records de 9.7% en 2010 [61] puis 11.1% en 2012 [62]. Ces performances sont d'autant plus encourageantes que la recherche sur ce matériau est récente. Il reste tout de même de nombreux efforts à fournir avant de voir un jour sa commercialisation.

Dans la prochaine partie, nous étudierons en détail les propriétés des systèmes $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$.

I.4 Etude des systèmes Cu(In,Ga)(Se,S)_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Se,S)}_4$

Le choix de l'étude des chalcopyrites et des k esterites est justifiée par le souhait de miniaturiser la cellule solaire et donc d'utiliser une cellule solaire la plus fine et la plus efficace possible, ce qui exclut le silicium cristallin. Une technologie de synth ese   bas c ot est également privil egi ee ainsi qu'une voie viable et assez avanc ee dans le domaine de la recherche. De ce fait, les semi-conducteurs III-V extr emement on ereux, et les technologies émergentes peu attractives, n'ont pas  t e retenus. Enfin, les probl emes de stabilit e du silicium amorphe ainsi que la toxicit e peu appr eci ee des sels de Cadmium, (dans le cas de l'utilisation de CdTe), nous ont amenées   concentrer nos recherches sur les syst emes Cu(In,Ga)(Se,S)_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Se,S)}_4$.

I.4.1 Structure type d'une cellule   base de CIGS

La **figure I-15** montre la structure type d'une cellule photovolta ique r ealis ee   base d'un film mince de CIGS. Il est   noter que cette structure est la m eme pour l'ensemble des mat eriaux issus des deux syst emes chalcopyrite ou k esterite : Cu(In,Ga)(Se,S)_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Se,S)}_4$. On d enombre six  l ements principaux : le substrat, le contact ohmique inf erieur, la couche photo-absorbante, la couche tampon, la couche fen etre, le contact ohmique sup erieur en forme de grille.

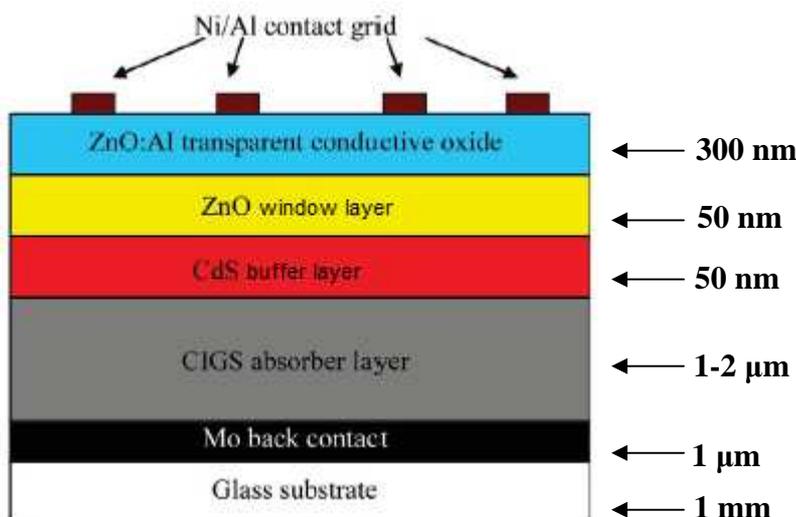


Figure I-15 : Structure type d'une cellule   base de CIGS

I.4.1.1 Le substrat

A la différence d'une cellule de CdTe, la cellule de CIGS se construit à partir d'un substrat et non d'un superstrat. Le plus utilisé est le verre sodocalcique plus connu sous le nom de SLG (Soda Lime Glass). Ce substrat donne les meilleures performances. En effet, des études ont montré que le sodium contenu dans le verre améliore les performances de la cellule [63, 64], celui-ci diffusant à travers le contact ohmique inférieur en molybdène jusqu'à la couche photo-absorbante. De telles structures de cellules photovoltaïques sont également fabriquées sur des substrats de silicium, des substrats métalliques ou encore des substrats flexibles. Le sodium, non présent dans ces substrats, peut alors être introduit lors de la synthèse ou du dépôt de la couche photo-absorbante.

I.4.1.2 Le contact ohmique inférieur

Il joue le rôle de collecteur de courant mais également de réflecteur (Back Surface Reflector : BSR) et permet ainsi un meilleur confinement de la lumière. Le molybdène est le matériau le plus utilisé car il permet la diffusion du sodium contenu dans le substrat de SLG et possède une bonne conductivité électronique. Il présente également l'avantage de former une couche de transition de $MoSe_2$ ou de MoS_2 au niveau de l'interface avec l'absorbant ce qui apporte un dopage P^+ et améliore l'effet photovoltaïque de la cellule [65]. Le molybdène est déposé par pulvérisation cathodique en mode continu (DC) [66] ou radiofréquence (RF) [67].

I.4.1.3 La couche photo-absorbante

Dans le cas de la **figure I-15**, la couche photo-absorbante est le CIGS de type P. Ces matériaux possèdent des coefficients d'absorption élevés, de ce fait, une épaisseur de 1 à 2 μm suffit pour absorber plus de 90% des photons incidents. La plus grande partie de l'intensité lumineuse est alors absorbée dans une zone proche de la jonction P-N. Cette configuration assure des longueurs de diffusion des porteurs très minimes et exploite également la grande mobilité des électrons comparée à celle des trous.

I.4.1.4 La couche tampon

Lorsqu'une hétérojonction entre la couche photo-absorbante (CIGS) et la couche fenêtre (ZnO) est directement réalisée, on constate une transition trop abrupte entre les gaps de ces deux matériaux (1.2 eV pour le Cu(In,Ga)Se₂ contre 3.3 eV pour le ZnO). Même si la couche fenêtre est de type N, l'écart trop important d'énergie de bande interdite rend la jonction inutilisable pour la collection des porteurs photogénérés. Il est donc nécessaire d'assurer une transition d'énergie continue entre la couche photo-absorbante et la couche fenêtre en ZnO [68].

De ce fait, on introduit une fine couche, dite couche tampon entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche possède une bande interdite intermédiaire entre celle de l'absorbeur et de la couche fenêtre, elle doit être comprise entre 2.4 et 3.2 eV. Elle doit également être de type N pour former l'hétérojonction P-N et très homogène pour éviter tout court circuit. Le CdS est souvent utilisé et une épaisseur de 50 nm est suffisante pour effectuer cette transition. Le CdS possède un gap élevé de 2.4 eV, il contribue légèrement à l'absorption des photons de courtes longueurs d'onde. Les trous photogénérés sont alors attirés par la jonction contribuant partiellement au courant externe généré. La technique de dépôt du CdS qui conduit aux meilleurs rendements est le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition : CBD). Le cadmium reste un élément toxique peu désirable, de plus, le procédé de bain chimique implique d'énormes risques pour l'implantation industrielle car de grandes quantités d'ammoniaque doivent être stockées. Afin de contourner ce problème, d'autres matériaux candidats sont étudiés. Les principales alternatives au CdS sont : le Zn(S,O,OH), le (Zn,Mg)O et l'In₂S₃ [69, 70].

I.4.1.5 La couche fenêtre

Cette couche dopée N⁺ est souvent appelée oxyde transparent conducteur (Transparent Conductive Oxide : TCO). Elle laisse passer la lumière du spectre solaire, lui permettant d'atteindre la couche photo-absorbante sous-jacente, d'où son nom de couche "fenêtre". Elle est généralement composée d'une double couche d'oxyde. La première est une fine couche résistive et intrinsèque (non dopé) d'oxyde de zinc (i-ZnO) d'une épaisseur de 50 nm, suivie par une couche plus épaisse et fortement conductrice de 400 nm de ZnO dopé à l'Aluminium (ZnO:Al). Selon certaines études, la couche résistive permettrait de limiter les pertes associées

aux courants de fuite de la jonction P-N mais également de protéger l'interface avec la couche de CdS des dommages provoqués par le dépôt du ZnO dopé [71, 72] (déposé par exemple en utilisant une technique de dépôt à fort bombardement énergétique telle que la pulvérisation cathodique radiofréquence). Quant à la couche conductrice, elle permet la conduction électronique latérale jusqu'à la grille et induit une courbure de bande adaptée à une bonne collection des photoporteurs. D'autres matériaux, par exemple l'ITO (Indium Tin Oxyde), sont aussi utilisés pour former la couche conductrice.

I.4.1.6 Le contact ohmique supérieur

Le contact ohmique supérieur est une grille métallique déposée sur l'oxyde transparent conducteur. Elle est composée de 50 nm de Nickel suivi de 2 μm d'Aluminium. La couche de Ni prévient de l'éventuelle oxydation de l'Aluminium au contact de l'oxyde transparent alors que la couche d'Aluminium permet de collecter les électrons et transporter le courant. A cette structure est parfois ajoutée une couche anti-réfléchissante en MgF_2 .

I.4.2 Le choix des composés soufrés

Les chalcopyrites ont déjà démontré leurs avantages par rapport aux autres technologies en termes de coût et de performance pour l'application visée dans le cadre de ces travaux de thèse. Comme nous l'avons vu dans la partie I.2.4.3 sur les filières chalcopyrites et k sterites, les composés les plus prometteurs sont le CuInSe_2 et surtout le Cu(In,Ga)Se_2 . Ce dernier est   ce jour le matériau qui présente le plus haut rendement, toutes filières photovoltaïques en couches minces confondues. Le rendement record des cellules   base de CuInS_2 de 12.7% [73] est en dessous de celui de son homologue : le CuInSe_2 (14.8%) [74], et même loin derrière celui du Cu(In,Ga)Se_2 (20.3%) [54]. Ces rendements d j   faibles diminuent encore légèrement lorsque l'on utilise des couches tampons exempts de cadmium : 11.4% pour le CuInS_2 [75] et 18.6% pour le Cu(In,Ga)Se_2 [76].

Les différences de performances entre le CuInS_2 et le CuInSe_2 ont fait l'objet de plusieurs études. Tout d'abord, dans le cas du CuInSe_2 et de ses alliages, le type de porteurs s'inverse près de la jonction. Ces matériaux photo-absorbants de type P deviennent de type N   proximité de l'hétérojonction ce qui réduit fortement les mécanismes de recombinaisons [77]. La situation pour CuInS_2 est beaucoup moins favorable. Cette inversion n'ayant pas lieu,

son interface avec la couche tampon fait face à une probabilité élevée de recombinaisons [78]. Enfin, il a été montré que la sulfuration des films minces lors de la synthèse de ces matériaux est limitée par la cinétique d'adsorption des atomes de soufre [79]. Il en résulte un effet important de compensation des défauts, ce qui a pour effet de faire chuter considérablement le nombre de porteurs de charges libres dans CuInS_2 par rapport à CuInSe_2 .

Malgré ces limitations, nous avons décidé de concentrer nos recherches sur les composés soufrés CuInS_2 , $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des raisons techniques et environnementales. Tout d'abord, le sélénium est souvent incorporé à travers la sélénisation de précurseurs métalliques dans une atmosphère de H_2Se . Ce gaz est extrêmement toxique et doit être manipulé avec des installations spécifiques. Les installations mises à notre disposition ne nous permettent pas de manipuler le sélénium dans des conditions suffisantes de sécurité. Même si cette étape peut être substituée par d'autres moins problématiques, la présence de sélénium dans les cellules reste un inconvénient majeur dû à la toxicité de cet élément. Ces recherches se sont effectuées dans un souhait permanent de réaliser une cellule solaire de toxicité la plus réduite. Ainsi, le sélénium (au même titre que le cadmium) a été exclu de notre étude.

Pour plus d'informations, les indices de toxicités TWA (Time Weighted Average), STEL (Short Time Exposure Limit), et IDLH (Immediate Dangerous to Life and Health) des gaz hydrogénés H_2Se et H_2S issus des fiches ICSC (International Chemical Safety Cards) [80, 81] sont indiqués ci-dessous dans le **tableau I-1**.

	H_2S	H_2Se
TWA	10 ppm	0,02 ppm
STEL	15 ppm	0,05 ppm
IDLH	100 ppm	2 ppm

Tableau I-1 : Indices de toxicité des gaz H_2S et H_2Se

I.4.3 Propriétés des matériaux

I.4.3.1 Les propriétés de $CuInS_2$ et $Cu(In,Ga)S_2$

I.4.3.1.1 Structures cristallines

Les chalcogénures $Cu(In,Ga)S_2$ sont des semi-conducteurs ternaires I-III-VI₂ qui peuvent cristalliser selon trois phases différentes : chalcopyrite, zinc-blende et wurtzite représentées aux figures I-16 a., b., et c. [82].

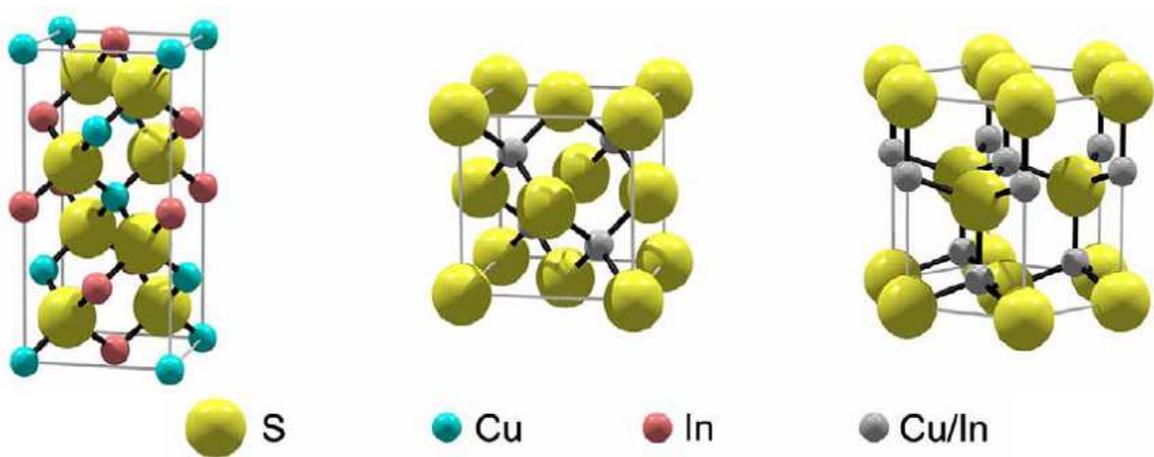


Figure I-16 : Structures cristallines a) type chalcopyrite, b) zinc blende, c) wurtzite

La phase chalcopyrite [83] correspond à une structure quadratique centrée comportant seize atomes par maille (8 atomes de soufre, 4 atomes de cuivre et 4 atomes d'indium). Si l'on considère le cas du $CuInS_2$ (mais ceci est également valable pour $CuInSe_2$), chaque cation (Cu^+ et In^{3+}) est lié à quatre anions S^{2-} , tandis que chaque anion (S^{2-}) est lié avec deux cations Cu^+ et deux cations In^{3+} de manière ordonnée [84]. La structure chalcopyrite peut être considérée comme une sur-structure de la phase zinc-blende (ZnS), dans laquelle l'atome métallique Zn , est substitué par deux éléments métalliques : Cu et In . Cette substitution ordonnée conduit au doublement de la maille élémentaire selon l'axe c . Dans le cas où les cations Cu^+ et In^{3+} sont distribués aléatoirement, on forme la phase zinc-blende (ou sphalérite). La wurtzite est la troisième phase cristalline du composé $CuInS_2$. Dans cette structure, les anions S^{2-} sont organisés selon un empilement hexagonal compact, tandis que les cations Cu^+ et In^{3+} sont placés de manière aléatoire dans les sites interstitiels tétraédriques.

La structure chalcopyrite est thermodynamiquement la plus stable. C'est actuellement la phase cristalline la plus utilisée pour la fabrication de cellules solaires à base de CuInS_2 [85, 86]. Les phases wurtzite et zinc-blende sont des phases stables à plus haute température mais peuvent néanmoins exister à température ambiante [85]. Les gaps énergétiques des phases zinc-blende et wurtzite de CuInS_2 , respectivement de 1.32 eV et 1.42 eV ont été calculés à partir de nanocristaux [87]. Ces valeurs de gaps sont plus faibles que celui de la phase chalcopyrite dont les mesures sont comprises entre 1.45 et 1.5 eV. La phase chalcopyrite reste donc la mieux adaptée pour des applications photovoltaïques. Il est également à noter que du point de vue des minéralistes, la chalcopyrite est en réalité le nom associé à CuFeS_2 , CuInS_2 étant la roquésite. Il est cependant admis de parler de structure type chalcopyrite pour l'ensemble de ces composés.

Les propriétés caractéristiques du CuInS_2 viennent tout d'abord de l'existence de deux liaisons chimiques différentes, dans le cas présent Cu-S et In-S de longueurs respectives 2.335 Å et 2.464 Å [88]. On peut ainsi définir deux paramètres qui sont, le paramètre de distorsion “ η ” et le paramètre de déplacement anionique “ u ”. Le paramètre de distorsion est égal à $c/2a$, il traduit la déformation de la maille par rapport au cas idéal ou $c = 2a$ de la phase quadratique. Le paramètre de déplacement anionique définit le taux d'anions, ici des ions soufre S^{2-} , qui se sont écartés de leurs positions idéales. Les propriétés électroniques des chalcopyrites sont régies par ces couples (η , u) [89] indiqués dans le **tableau I-2**.

Dans le cas du $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, les atomes d'indium sont partiellement substitués par les atomes de gallium. Cette substitution est isovalente et le nouveau composé quaternaire conserve la même structure. La liaison Ga-S (2.288 Å) est plus courte que la liaison In-S (2.464 Å) [88], il en résulte une contraction de la maille proportionnelle au taux de gallium introduit [89]. Ces modifications des paramètres de maille contribuent également à augmenter le gap ainsi que les performances électriques de la cellule.

Chalcopyrites	a = b (nm)	c (nm)	η	u
$CuInS_2$	0,5523	1,1118	1,0065	0,214
$CuInSe_2$	0,5784	1,1614	1,004	0,224
$CuGaS_2$	0,5356	1,0433	0,974	0,275
$CuGaSe_2$	0,5614	1,1032	0,9825	0,250

Tableau I-2 : Paramètres de maille et couples (η , u) des chalcopyrites

I.4.3.1.2 Propriétés optiques

Les matériaux de type chalcopyrite possèdent un coefficient d'absorption très élevé de l'ordre de 10^5cm^{-1} (plus de 100 fois supérieur à celui du silicium cristallin). Le coefficient d'absorption de $CuInSe_2$ est le plus élevé de tous les semi-conducteurs ($3,6 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$) [90] (figure I-17). Les chalcopyrites ont ainsi la possibilité d'absorber plus de 99% des photons incidents dans le premier micromètre du matériau.

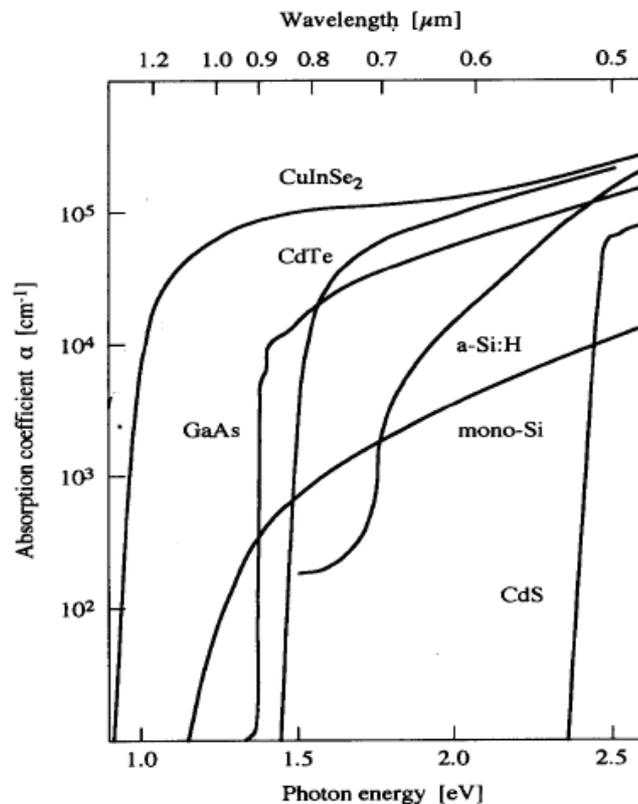


Figure I-17 : Coefficients d'absorptions des principaux semi-conducteurs employés pour la réalisation de cellules solaires [91]

L'intérêt principal de ces cellules est surtout d'avoir un gap ajustable. Celui-ci dépend du taux d'insertion de gallium dans le film, on peut ainsi optimiser l'absorption du spectre solaire. Le gap est compris entre 1.04 eV pour CuInSe_2 à 2.43 pour CuGaS_2 . Les gaps énergétiques des différentes chalcopyrites sont rassemblés dans le **tableau I-3**. La substitution partielle de l'indium par le gallium est très efficace pour le CuInSe_2 . Il contribue à élargir sa bande interdite initialement faible (1.04 eV) permettant une meilleure absorption des photons les plus énergétiques (à de plus faibles longueurs d'onde) améliorant ainsi les performances de la cellule. Les rendements les plus élevés de Cu(In,Ga)Se_2 sont obtenus avec un gap compris entre 1.20 et 1.25 eV correspondant à un taux de substitution entre 25 et 30%.

L'utilisation du gallium dans CuInS_2 contribue également à l'augmentation du gap, bien que le rendement record pour une cellule à base de Cu(In,Ga)S_2 soit seulement de 12,6% [92] contre 12.7% pour CuInS_2 [73]. Il semblerait que la ségrégation de CuGaS_2 soit la principale limitation des performances des cellules à base de Cu(In,Ga)S_2 [93].

Chalcopyrites	Eg (eV)	Rendement théorique
CuInS_2	1,53	28,5%
CuInSe_2	1,04	25%
CuGaSe_2	1,68	26%
Cu(In,Ga)Se_2	1,20 - 1.25	27,50%
CuGaS_2	2,43	

Tableau I-3 : Tableau indiquant le gap et les rendements théoriques correspondants des chalcopyrites

Si l'on considère une jonction simple et un spectre d'illumination AM 1.5, on peut également déterminer précisément le rendement théorique propre à chaque composé [94] (**figure I-18**). Le CuInS_2 possède le gap le mieux adapté (1.53 eV) et donc le rendement maximum théorique le plus élevé : 28.5% (**tableau I-3**). En revanche, CuGaS_2 possède un gap trop élevé pour être utilisé.

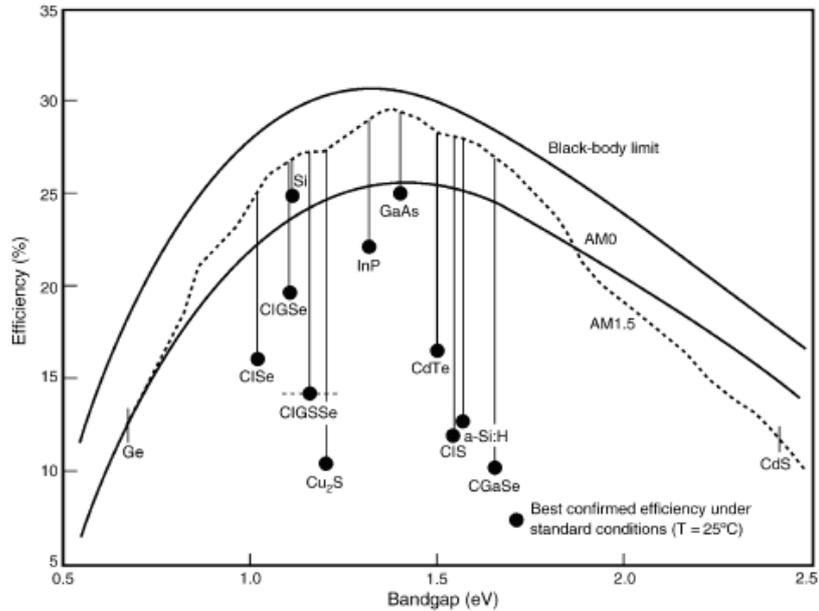


Figure I-18 : Performances des différentes technologies de cellules solaires en fonction du gap [95]

I.4.3.1.3 Propriétés électriques

Les composés de type chalcopyrite peuvent être des semi-conducteurs de type N ou de type P. Des études sur des monocristaux et sur des films minces ont montré qu'un excès de soufre conduisait à un matériau dopé P alors qu'un excès d'indium conduisait à un matériau dopé N [96, 97]. Le diagramme de phases Cu-In-S, basé sur le système Cu-In-Se [98], et présenté en **figure I-19**, montre les défauts attendus et le type des porteurs de charges majoritaires dans la région autour du $CuInS_2$ stœchiométrique. Il illustre clairement le changement du type de conduction de $CuInS_2$ relatif à la quantité de soufre ou d'indium dans le composé chalcopyrite.

Les propriétés électriques sont déterminées par les défauts natifs. Les défauts intrinsèques peuvent être de trois types : les sites vacants (V_{Cu} , V_{In} , V_S), les interstitiels (Cu_i , In_i , S_i) et les substitutions (Cu_{In} , Cu_S , In_{Cu} , In_{Se} , S_{Cu} , S_{In}). Les défauts majoritaires dans ce système sont les sites vacants et les substitutions de cations Cu_{In} et In_{Cu} . Les sites vacants V_{Cu} et V_{In} ainsi que les substitutions Cu_{In} sont des défauts "accepteurs", tandis que les sites vacants V_S ainsi que les substitutions In_{Cu} sont des défauts "donneurs" [99-101].

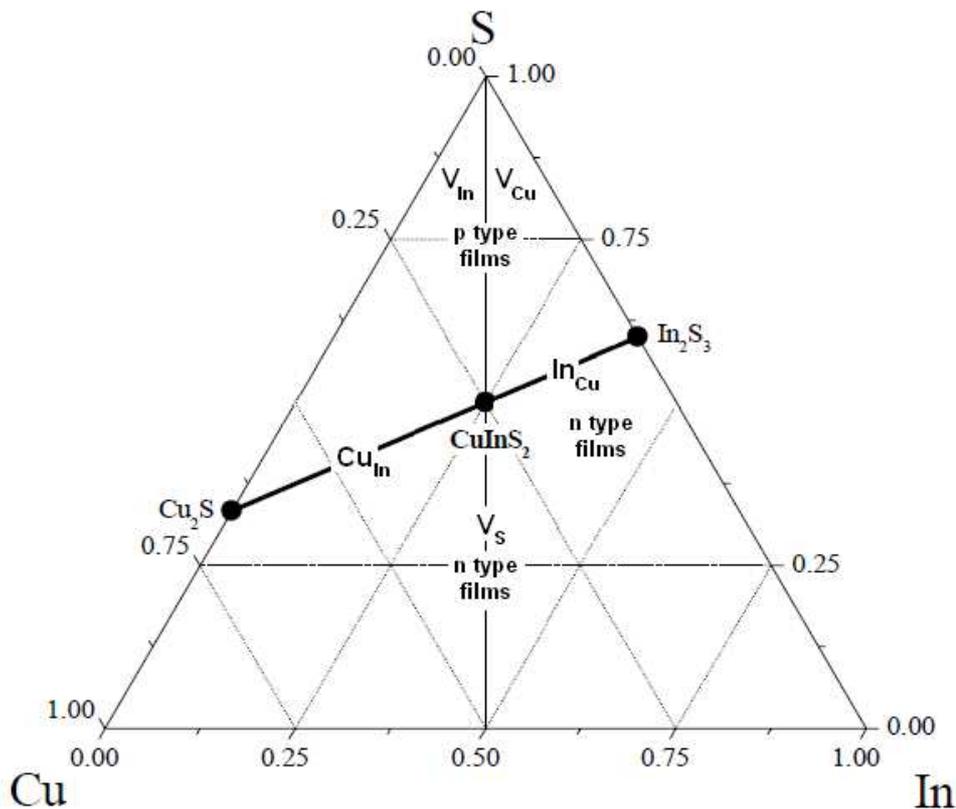


Figure I-19 : Diagramme ternaire de phase de Cu-In-S

Les films riches en soufre contenant V_{Cu} ou V_{In} , ont donc une forte conductivité de type P. Les films riches en cuivre, proches de la ligne pseudo-binaire ($Cu_2S-In_2S_3$) et dominés par Cu_{In} et V_{In} , possèdent également une forte conductivité de type P. Quant aux films riches en indium, ils sont plus complexes. Dans la région pauvre en soufre, ils ont une conductivité élevée de type N dominés par V_S et In_{Cu} . Cependant, dans la région riche en soufre, des défauts donneurs (In_{Cu}) et des défauts accepteurs (V_{Cu}) s'auto-compensent. Cette compensation donne souvent lieu à des films hautement résistifs (de type N ou de type P).

I.4.3.2 Les propriétés de Cu_2ZnSnS_4

I.4.3.2.1 Structures cristallines et propriétés optiques

Les composés quaternaires Cu_2ZnSnS_4 , comme nous l'avons vu précédemment, sont des semi-conducteurs $I_2-II-IV-VI_4$. Dans le cadre de cette étude nous nous limiterons à la description des dérivés à base de soufre.

Expérimentalement, Cu_2ZnSnS_4 cristallise généralement dans la structure k esterite [102], ou la structure stannite. Comme le montre les **figures I-20 a.** et **b.**, il s'agit dans les deux cas d'une maille quadratique centr ee. La k esterite est consid er ee comme étant la maille la plus stable [103]. (Ces param etres de maille sont $a = 0.54$ nm et $c = 1.09$ nm [104]). Elle est souvent repr esent ee comme une structure d erivant de la structure chalcopyrite dans laquelle les ions In^{3+} ont  t e remplacées par les ions Zn^{2+} et Sn^{4+} . La structure stannite diff ere de la k esterite seulement par le positionnement de Cu^+ et Zn^{2+} [105].

Plus r ecemment, une nouvelle phase potentiellement int eressante pour le d eveloppement de cellule solaire a  t e mise en évidence : la structure wurtzite [106]. Celle-ci cristallise dans une maille hexagonale. Une derni ere structure cristalline possible est la phase cubique de type zinc-blende (ou sphal erite). Une étude bas ee sur la diffraction de neutrons sur ces composées a montr e que la phase sphal erite n'est stable qu'  une temp erature sup erieure   $863^\circ C$ [107]. Les ions m etalliques Cu^+ , Zn^{2+} , et Sn^{4+} pr esents dans les phases wurtzite et zinc-blende sont positionnées al eatoirement. La repr esentation de ces phases pour Cu_2ZnSnS_4 est donc similaire aux phases wurtzite et zinc-blende de $CuInS_2$ repr esent ees aux **figures I-16 b.** et **c.**

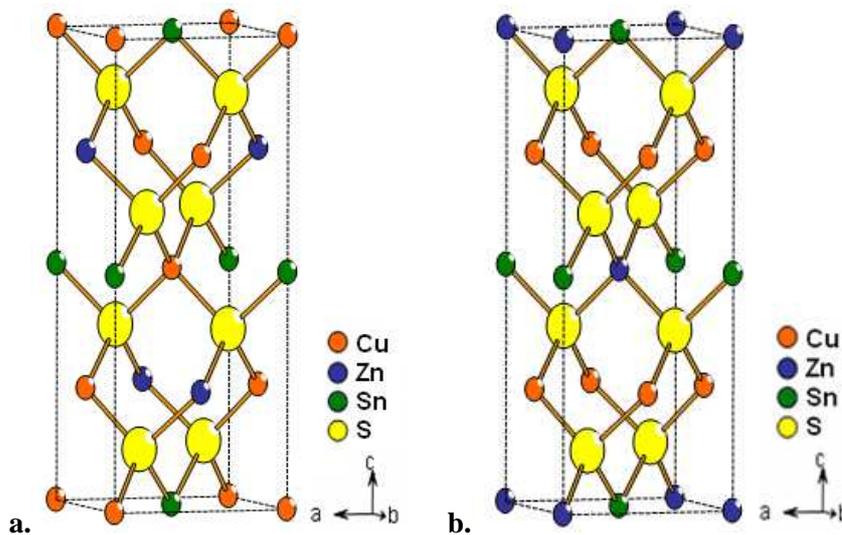


Figure I-20 : Structures cristallines de Cu_2ZnSnS_4 **a.** k esterite et **b.** stannite

En ce qui concerne les propri et es optiques, le Cu_2ZnSnS_4 dans sa phase k esterite pr esente un gap de 1,5 eV et un coefficient d'absorption sup erieur   10^4 cm^{-1} [108]. A ce jour, le rendement record pour une cellule faite   base de Cu_2ZnSnS_4 est de 6,8 % [60]. Ceci fait de

lui un matériau prometteur pour les applications photovoltaïques dans la mesure où le zinc et l'étain sont des éléments abondants et bons marchés par rapport à l'indium et au gallium.

I.4.3.2.2 Propriétés électriques

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est naturellement de type P. Son dopage résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau. Ces défauts sont en majorité des substitutions de cations où les atomes de cuivre prennent la place des atomes de zinc (Cu_{Zn}) [109]. Ce matériau rencontre les mêmes particularités que les chalcopyrites, des écarts de composition amènent de grandes variations des propriétés électriques. Des stœchiométries non adaptées provoquent des ségrégations de phases secondaires et peuvent être représentées à l'aide d'un diagramme de phase ternaire en considérant comme constant un taux de soufre de 50% [110]. Plus précisément, un excès de zinc et d'étain ainsi qu'un faible taux de cuivre s'avèrent être favorables pour de bonnes performances électriques [59, 111]. Au contraire, une zone pauvre en zinc est favorable à une ségrégation de phases conductrices, de Cu_xS et de CTS (Cu_2SnS_3), provoquant des courts circuits dans la cellule [112, 113]. Il est également possible de former des phases isolantes comme ZnS ou SnS_2 provenant des régions pauvres en cuivre et riches en zinc ou en étain. Ces phases sont moins préjudiciables au bon fonctionnement de la cellule car elles ne font que réduire la surface active de la cellule en isolant certaines zones et ne provoquent donc aucun court-circuit [114]. Un apport en soufre relativement faible dans le film permettrait l'obtention de meilleures performances électriques [110]. Cependant, le soufre a surtout un effet positif lors de son utilisation comme précurseur [111]. Le taux de cuivre souvent très élevé à la surface [115] serait réduit par sa réaction avec le soufre.

La structure d'une cellule à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ ou de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ a tout d'abord été décrite. Après avoir justifié le choix des composés soufrés, leurs structures cristallines ainsi que leurs propriétés optiques et électriques ont été développées. Nous allons maintenant présenter les différentes techniques envisageables pour la réalisation des films minces de chalcopyrites et de k esterites.

I.5 Les techniques de réalisation   bas c ot de films minces de chalcopyrites et de k esterites

La réalisation de films minces de chalcopyrites et de k esterites peut se faire soit par des m ethodes sous vide, soit par des m ethodes   pression atmosph erique. Tout d'abord, les techniques sous vide seront bri evement d ecrites. Ensuite, un accent sera particuli erement portée sur les techniques de synth ese   bas c ot.

I.5.1 Les techniques sous vide

Les deux principales m ethodes sous vide de pr eparation de ces composées sont la co-évaporation de sources  l ementaires et le d ep ot s equentiel des diff erents pr ecurseurs m etalliques. La co-évaporation consiste en l'évaporation simultan ee des  l ements utilisées. Chaque source  l ementaire est contr ol ee en temp erature et calibr ee quant   son émission. Le d ep ot s equentiel ou pulv erisation cathodique consiste   d eposer des couches m etalliques successives, suivi d'un recuit sous atmosph ere de soufre ou de s el enium. Ces techniques permettent actuellement d'obtenir les plus hauts rendements car elles produisent des films denses, tr es homog enes et d'une grande puret e. Les rendements des cellules des divers composées en fonction de ces techniques sous vide sont r esum es dans le **tableau I-4**. Ces techniques bien qu'attractives utilisent des chambres r eactionnelles sous vide, ce qui n ecessitent des équipements complexes et tr es c oteux. De plus, ces proc ed es sont de forts consommateurs en mat eriaux et en énergie. Elles ne seront pas d etaill ees dans la suite de ce manuscrit.

	coévaporation	r�ef�erences	pr�ecurseurs m�etalliques	r�ef�erences
Cu(In,Ga)Se₂	20,3%	[54]	15,9%	[117]
CuInSe₂	14,8%	[74]	14,0%	[118]
CuInS₂	12,7%	[73]	11,4%	[119]
Cu(In,Ga)S₂	12,3%	[116]	12,6%	[92]
Cu₂ZnSnS₄	6,8%	[60]	6,7%	[59]

Tableau I-4 : Rendements de cellules de diff erents composées par technique de d ep ot sous vide

D'autres techniques utilisant des d ep ots sous vide en phases gazeuses comme la CVD (Chemical Vapor Deposition) [120] ou la MOCVD (Metal Organic CVD) [121] ne susciteront

pas notre intérêt et ne seront pas décrites car elles restent peu performantes. De plus, elles nécessitent également l'utilisation d'équipements lourds et très onéreux.

A la grande différence des semi-conducteurs III-V comme l'arséniure de gallium (AsGa) qui doivent être synthétisés dans des conditions d'extrême pureté, les matériaux de type chalcopyrite ou kesterite sont beaucoup plus tolérants aux impuretés. Ainsi, diverses techniques de dépôt en solution, ne nécessitant pas de travailler sous vide, ont pu être développées. Elles sont souvent répertoriées sous l'appellation "non-vacuum methods". Plusieurs articles résument ces procédés de fabrication à pression atmosphérique sur les composés chalcopyrites [122, 123] et kesterites [124, 125]. De nombreuses études sont référencées. Il est possible de classifier ces techniques en cinq catégories : (1) les techniques de dépôts par immersion, (2) le dépôt par spray pyrolyse, (3) la synthèse et le dépôt de pâtes, (4) le dépôt d'encres à base de nanoparticules, et (5) les techniques de dépôt de solutions concentrées. Le choix de cette classification se veut la plus complète possible. Elle reste cependant non exhaustive car d'autres études reportent des méthodes de synthèse dérivant de celles présentées ci-dessous.

I.5.2 Les techniques de dépôts par immersion

I.5.2.1 Les méthodes de dépôts électrolytiques

Le dépôt électrolytique (ou électrodéposition) permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. La **figure I-21** montre le fonctionnement de ce procédé. L'électrolyte est obtenu par dissolution de sels métalliques (en général des chlorures ou des sulfates) dans de l'eau déionisée. D'un point de vue général, ce bain est gardé à faible pH pour éviter les problèmes de formation d'espèces non désirées (par exemple des hydroxydes métalliques). Le potentiostat applique un courant électrique entre la contre électrode et l'électrode de travail qui est le substrat. La différence de potentiel mesurée par l'électrode de référence et appliquée au travers de l'électrolyte provoquant la précipitation des sels métalliques sur le substrat et donc induit la formation d'un dépôt continu dont l'épaisseur varie selon le temps de dépôt.

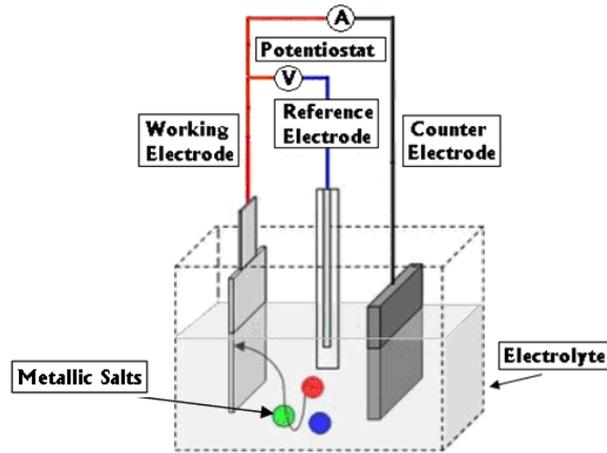


Figure I-21 : Schéma représentatif de l'électrodeposition

Un grand nombre de travaux a été mené sur CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 . Le sélénium est introduit dans la solution de sels métalliques soit sous la forme d'un acide (l'acide sélénieux : H_2SeO_3), soit sous la forme d'un oxyde (SeO_2). Plusieurs agents complexants peuvent être utilisés comme la triéthanolamine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) [126], les ions thiocyanates (SCN^-) [127] ou les ions citrates ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$) [128], mais aussi l'éthylène diamine ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$) [129], ou encore l'éthylène Diamine Tétra Acétique (EDTA) et le benzotriazole ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) [130]. D'autres dépôts électrolytiques n'utilisent aucun agent complexant [131, 132]. Une autre approche consiste    lectrodeposer un alliage constitué des précurseurs métalliques Cu, In et Ga puis d'effectuer un recuit sous atmosphère de H_2Se . Cette voie faciliterait l'incorporation de l'indium et du gallium dans les films. Les meilleurs rendements pour ces composés sont de 11.4% pour CuInSe_2 [133] et 13.8% pour Cu(In,Ga)Se_2 [134].

L'étude de CuInS_2 par électrodeposition est beaucoup moins courante. Seulement quelques travaux sont décrits,   partir de thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) [135, 136] ou du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [138, 139] comme source de soufre, avec [135, 137] ou sans [136, 138, 139] traitement thermique final sous H_2S . Cependant, aucun rendement de cellule   base de CuInS_2 , déposé par cette méthode, n'est   ce jour référencé dans la bibliographie.

Concernant le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, le dépôt peut s'effectuer par électrolyses successives de sulfates de cuivre (CuSO_4), de zinc (ZnSO_4) et d'étain ($\text{Sn}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$) en présence de différents surfactants, le sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) et l'Empigen BB) [140]. Ces dépôts peuvent aussi être réalisés en utilisant un électrolyte commun aux trois sels métalliques [141]. Une étape de sulfuration en atmosphère neutre ou réductrice est ensuite nécessaire. Ces deux

procédés donnent des résultats similaires au niveau des performances de cellules de 3.2% [140] et 3.4% [141]. Récemment, un rendement record de 7.3% a été atteint par le groupe IBM (2012) sur une cellule à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ élaboré par électrodéposition [142].

I.5.2.2 Les méthodes de dépôts non-électrolytiques

Parallèlement, il existe des méthodes de dépôts non-électrolytiques, par immersion en solution. Les principales sont : le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition : CBD), et les techniques de dépôts SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) et ILGAR (Ion Layer Gas Reaction).

La CBD est une méthode usuelle pour le dépôt de film de CdS ou de ZnS, matériaux servant de couche tampon de type N dans ce type de cellule solaire. Cependant, cette méthode est beaucoup moins développée pour la réalisation de films de CuInS_2 et CuInSe_2 car il est difficile d'obtenir des films d'une épaisseur de 1 μm (épaisseur nécessaire pour absorber environ 90% des photons incidents). Cette technique utilise une solution aqueuse contenant les sels métalliques (soit des sulfates [143] soit des chlorures [144]), une source de soufre comme la thioacétamide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) [144, 145] ou une source de sélénium comme le sel de sulfate de sélénium (Na_2SeSO_3) [143, 146], et utilisant des complexants tels que l'acide tartrique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) [143], l'acide citrique ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7$) [146] ou la triéthanolamine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) [144]. Un traitement thermique est ensuite effectué pour cristalliser le film.

La méthode SILAR consiste à effectuer des cycles de trempage d'un substrat dans diverses solutions aqueuses. Le substrat est immergé premièrement dans une solution cationique de Cu^+ et In^{3+} formée à partir des chlorures CuCl_2 et InCl_3 puis dans une solution anionique de S^{2-} (Na_2S) [147] ou Se^{2-} (Na_2SeSO_3) [148]. Un traitement thermique sous atmosphère neutre est finalement réalisé vers 500°C pour cristalliser le dépôt. Cette méthode possède l'avantage de ne pas utiliser de gaz réactifs comme H_2S ou H_2Se .

Dans la méthode ILGAR, le substrat est dans un premier temps immergé dans une solution alcoolique contenant des chlorures de cuivre (CuCl_2) ainsi que des chlorures d'indium (InCl_3). Le film est ensuite séché sous atmosphère d'argon. Enfin, une brève sulfuration sous H_2S à température ambiante est effectuée [149, 150]. Ce cycle de trois étapes (immersion, séchage, sulfuration) est répété jusqu'à l'obtention d'un dépôt d'épaisseur

voulue. Finalement, un traitement thermique de cristallisation sous argon   550 C conduit   l'obtention du matériau final.

L'épaisseur des couches obtenues par ces méthodes est faible. En effet, seulement quelques centaines de nanomètres sont déposées après 10   20 cycles. A partir de couches d'absorbeurs aussi fines, aucune cellule photovoltaïque n'a pu être élaborée. Pour pallier   ce problème d'épaisseur, le procédé ILGAR classique a été modifié en un procédé ILGAR par pulvérisation. Le dépôt est alors réalisé par pulvérisation ultrasonique de la solution avec comme gaz porteur de l'argon contenant 5% de H₂S. Des cellules de CuInS₂ et de Cu(In,Ga)S₂ ont ainsi été préparées avec des rendements respectifs de 1.7% et 3.4% [151]. Cependant, ces rendements restent faibles pour un procédé de pulvérisation plus complexe que les procédés de dépôt par pulvérisation classique développés au I.4.3.

Dans le cas de Cu₂ZnSnS₄, un procédé proche de la CBD ainsi que des procédés de dépôt par SILAR ont été réalisés. Le procédé par bains aqueux, utilise trois bains pour former successivement SnS, ZnS, et CuS [152]. Un traitement thermique sous H₂S   500 C termine la synthèse de Cu₂ZnSnS₄. La méthode SILAR est élaborée, soit   partir d'une solution cationique (commune   tous les cations) et formée   partir de sulfates et/ou de chlorures [153, 154], soit   partir de deux solutions cationiques distinctes (Sn²⁺), et (Cu²⁺, Zn²⁺) [155]. La solution anionique est constituée soit de sulfure de sodium (Na₂S) [153, 155] soit de thioacétamide (C₂H₅NS) [154]. Un traitement thermique de sulfuration   500 C est également nécessaire. Les films produits possèdent une épaisseur d'environ 400 nm pour 50 cycles. Les seuls rendements reportés sont mesurés   l'aide de cellules électrochimiques et sont très faibles (0.4% [153] et 0.12% [154]).

I.5.3 La technique du spray pyrolyse

Le spray pyrolyse ou "spray pyrolysis" est une méthode qui consiste   pulvériser une solution aqueuse (**figure I-22**). Cette technique requiert un atomiseur spécifique qui consiste   répandre des gouttelettes très fines   travers un gaz neutre (N₂) sur le substrat. Celui-ci est chauffé   une température généralement comprise entre 300 C et 450 C afin de permettre l'accroche et la formation du composé par réaction chimique. Ce procédé requiert des temps et une distance de pulvérisation bien optimisés. En effet, si la distance entre le substrat et la buse est trop élevée des nanoparticules se forment. Elles précipitent   la surface du substrat

donnant un film nanoporeux. Au contraire, si la buse est trop proche les gouttelettes n'ont pas le temps de se disperser et coalescent. Elles forment alors des gouttes à la surface qui s'évaporent en formant des cratères. Bien que les films optimisés apparaissent de bonnes qualités, uniformes et d'épaisseurs appropriées (comprises entre 1 et 3 μm), la reproductibilité de cette méthode est souvent remise en cause.

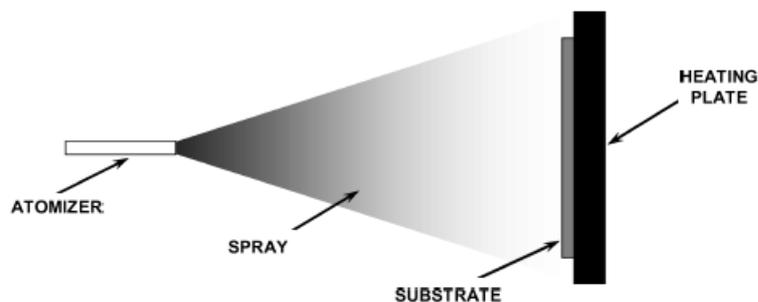


Figure I-22 : Schéma représentatif du dépôt par spray pyrolyse [156]

Le spray pyrolyse a tout d'abord été réalisé sur CuInSe_2 dans les années 1980 [157]. La solution aqueuse utilisée était formée à partir des chlorures (CuCl_2 et InCl_3) et de la N,N-diméthyl-sélénourée ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{Se}$) comme source de sélénium [158,159]. La synthèse difficilement reproductible produisait des films poreux avec des ségrégations d'oxydes indium In_2O_3 [160]. De faibles rendements de cellule de 2% [161] et 5% [162] ont été produits à l'aide de cette technique. D'autres équipes de recherche ont obtenu des films mieux cristallisés grâce au dépôt par spray pyrolyse de films d'oxydes de cuivre et d'indium utilisant des précurseurs de nitrates et d'un recuit sous atmosphère de sélénium [163, 164]. Cette technique est moins développée en ce qui concerne le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Afin d'obtenir de tels films, le chlorure de gallium (GaCl_3) est alors ajouté aux autres chlorures dans la solution [165].

Dans le cas du CuInS_2 , le spray pyrolyse est une technique beaucoup plus répandue. La solution est également composée des chlorures métalliques (CuCl_2 et InCl_3) et de la thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) comme source de soufre [166, 167]. La thiourée est introduite en excès (de deux à trois fois plus que nécessaire) pour contrer la volatilisation partielle du soufre lors du dépôt. La principale limitation de cette technique réside dans le fort taux d'impuretés organiques restantes dans le film, principalement de l'oxygène et du chlore [168]. Des phases secondaires comme l' In_2O_3 sont également présentes [169]. Plusieurs travaux ont été réalisés afin de contrer ce problème par l'application d'un traitement thermique final vers 500°C soit

sous atmosph ere r eductrice [170, 171] soit sous atmosph ere soufr e H_2S [172, 173] ou S [174]. Ces traitements r eduisent le taux d'oxyg ene et de chlore dans le film et am eliorent la cristallinit e. Les cellules de $CuInS_2$ produites   partir de cette technique sont rares. Néanmoins, quelques r esultats ont  t e publiées dans la litt erature. Une structure r ealis ee   partir d'un superstrat verre / SnO_2 dopée F / TiO_2 / In_2S_3 / CIS / Mo a montr e un rendement de 1.70% avec une faible reproductibilit e [175]. D'autres travaux traitent de cellules   base d'ITO / CIS / In_2S_3 avec des rendements encourageants de 5.87% [176] et 9.5% [177] bien que ces r esultats soient annoncées sur de tr es faibles surfaces (0.009 cm^2). Enfin une derni ere étude reporte un rendement d'environ 7% [178]. Le film de $CuInS_2$ a  t e d epos e par spray pyrolyse sur un film poreux de TiO_2 . Cette cellule est r epertori ee dans la famille des DSSCs (ou cellules de Gr atzel) tout solide d ecrites au I.2.3.3.

Divers travaux ont  t e publiées sur le d ep ot par spray pyrolyse de Cu_2ZnSnS_4 . La solution contient des chlorures de cuivre ($CuCl$ ou $CuCl_2$), du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ou de l'ac etate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$), et du chlorure d'étain ($SnCl_2$ ou $SnCl_4$), ainsi que de la thiour ee (CH_4N_2S) introduit en exc es. La premi ere synth ese utilisant cette m ethode a montr e une cristallisation du Cu_2ZnSnS_4 sous sa forme stannite [179]. Depuis des études d'optimisation sur le temps de d ep ot [180], la nature des pr ecurseurs [181], la temp erature du substrat [182], le pH de la solution [183] ou encore le taux de cuivre et de thiour ee dans la solution [184] ont contribu e   synth etiser la phase k esterite. Il est   noter que, bien que la thiour ee soit introduite en exc es, les films produits restent d eficitaires en soufre [181]. Ceci peut être d u   l'absence de recuit sous atmosph ere soufr ee. A ce jour, aucune cellule de Cu_2ZnSnS_4 n'a pu être r ealis ee par cette technique.

I.5.4 La synth ese et le d ep ot de "p ates"

Le proc ed e de raclage ou "doctor blade" (**figure I-23**) consiste   étaler une p ate sur un substrat   l'aide d'une lame. Il est ainsi possible de recouvrir une grande surface. L'épaisseur du film peut être ajust ee en contr olant la hauteur de la lame et la vitesse de d eplacement. La viscosit e  lev ee de la p ate est obtenue gr ace   un m elange d'éthylcellulose et de terpin eol.

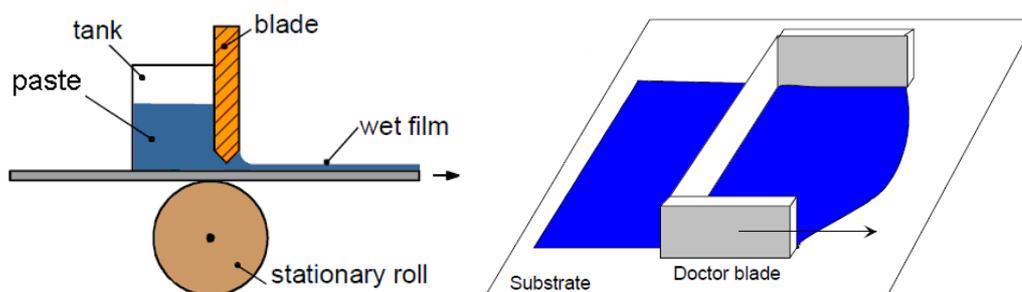


Figure I-23 : Schéma représentatif du dépôt par le procédé “doctor blade”

Cette pâte peut être formée soit à partir d’un précipité [185, 186] soit à partir d’une solution de précurseurs [187, 188]. Dans le cas du Cu(In,Ga)Se_2 , le précipité peut être formé à partir d’une solution de nitrates $\text{Cu(NO}_3)_2$, $\text{In(NO}_3)_3$, $\text{Ga(NO}_3)_3$, et de chlorure de sélénium SeCl_4 dans du 1-propanol grâce à l’ajout de xylène [185]. Dans le cas de CuInS_2 , le précipité est formé à partir d’une solution aqueuse acide de précurseurs chlorurés (CuCl_2 et InCl_3) et de thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) par l’ajout d’ammoniac [186]. Dans les deux cas, le précipité subit une cristallisation sous atmosphère réductrice vers 400°C avant d’être transformé en pâte. Après dépôt, le film subit un traitement de calcination sous atmosphère réductrice suivi d’un traitement sous atmosphère de soufre [185] ou de sélénium [188]. Quelques travaux rapportent la formation de films bien cristallisés en l’absence d’un traitement sous atmosphère de sélénium [186, 187] bien que de meilleurs résultats en termes de qualité de films et de rendement de cellule ont été obtenus après sélénisation. Les seules cellules réalisées à partir de cette technique sont à base de Cu(In,Ga)Se_2 et possèdent un rendement de 6.7% [188].

Une pâte synthétisée sur le même model (éthylcellulose et terpéol) à base de poudre de Cu, Zn, Sn, et S a permis la réalisation d’une cellule de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de 0.6% de rendement [189]. Ce procédé possède l’avantage de produire des films épais en une seule étape, mais la forte proportion de composés organiques présents dans la pâte est difficile à éliminer entièrement. Cette technique reste peu développée à ce jour car elle induit la présence d’impuretés de carbone et d’oxygène dans les films en proportion non négligeable. Elle est aussi restée dans l’ombre d’un autre procédé plus attractif : la sérigraphie.

I.5.5 Le dépôt d'encre à base de nanoparticules

Le procédé de dépôt d'encre à base de nanoparticules est proche de celui du procédé "doctor blade". Il consiste à appliquer une encre le plus souvent par sérigraphie ou "screen printing" (**figure I-24**), et plus rarement par pulvérisation, puis à effectuer un traitement thermique sous atmosphère inerte, de sélénium ou de soufre, afin de former les composés souhaités. Cette encre est formée à partir d'un liant et d'un dispersant. Le dépôt par sérigraphie consiste à appliquer l'encre sur le substrat à l'aide d'une lame. L'utilisation d'un masque et d'un tamis permet de déposer le film sur une surface délimitée ce qui est un avantage pour la structuration des cellules. Cette méthode de dépôt à bas coût a permis à la technologie du CdTe d'obtenir des rendements de 12.8% [190]. Ces résultats prometteurs ont ouvert la voie vers le développement de cette technique pour CuInSe_2 et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Cependant, de tels dépôts ne se sont pas avérés aussi facile à réaliser que pour CdTe.

Des films d'une densité importante sont nécessaires pour la production de cellules à haut rendement. En effet, une forte porosité facilite la pénétration du sélénium lors du traitement thermique ce qui conduit à la formation d'une couche excessive de MoSe_x , préjudiciable au bon fonctionnement de la cellule [191]. Cependant, le frittage des nanoparticules de CuInSe_2 et de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ reste très limité car leur point de fusion (au-delà de 900°C) est supérieur à la température de ramollissement des substrats de verre utilisés (600°C). Ce problème récurrent est à l'origine des faibles rendements (2.7%) obtenus à partir de nanoparticules d'absorbeurs de CuInSe_2 [192] et de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [193]. Des nanoparticules de Cu-In-Ga-Se de type colloïdales formées à partir d'iodures (CuI , InI_3 , et GaI_3) ont donné lieu à un rendement de 4.6% [194]. Un autre type de nanoparticules cœur-coquille : InSe-CuSe , a également été testé pour un rendement de 1.1% [195].

L'utilisation d'autres types de nanoparticules améliore ces résultats. Des nanoparticules d'un alliage métallique de Cu-In ont produit, après sélénisation, une cellule à base de CuInSe_2 de 10.5% [196]. Les deux approches les plus prometteuses pour la synthèse de CuInSe_2 et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, à partir de nanoparticules, utilisent des nanoparticules à base d'oxydes ou de séléniures. La sélénisation de nanoparticules d'oxydes a conduit à des cellules $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ de 11.7% de rendement en dépit d'un fort taux d'oxygène résiduel [197]. Cet oxygène résiduel est en grande partie dû aux particules d' In_2O_3 difficiles à transformer [191]. Convertir des particules d'oxydes mixtes s'avère être une difficulté majeure inhérente à cette

technique. Une meilleure approche permettant de contourner cette difficulté consiste à densifier le film de chalcopyrite à l'aide de deux traitements thermiques successifs. Après dépôt et séchage, les particules sont tout d'abord traitées sous atmosphère réductrice N_2/H_2 afin de former un alliage Cu-In-Ga. Elles sont ensuite sélénisées sous une atmosphère mixte N_2/H_2Se . Ces cellules ont rapporté un rendement de 13.6% [198]. Une autre approche pour produire des cellules de $Cu(In,Ga)Se_2$ est basée sur un seul traitement thermique sur des nanoparticules de séléniures ($CuSe$, In_2Se_3 , et Ga_2Se_3). De telles cellules ont affiché un rendement de 14% [199].

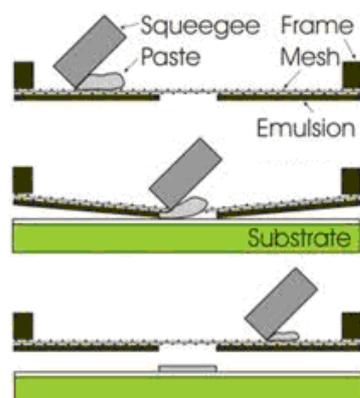


Figure I-24 : Schéma représentatif du dépôt par sérigraphie

Dans le cas de $CuInS_2$, la réalisation de tels dépôts est beaucoup moins développée. Des nanocristaux de $CuInS_2$ ont été synthétisés pour la préparation d'encre [200, 201], et la réalisation de films de $CuInS_2$ à partir de nanoparticules métalliques de Cu et In ont conduit à des rendements de cellules de seulement 0.7% [202].

Concernant le Cu_2ZnSnS_4 , une dispersion dans le toluène (C_7H_8) de nanocristaux de Cu_2ZnSnS_4 formés à partir de divers précurseurs et d'oleylamine ($C_{18}H_{37}N$) ont permis la réalisation d'une cellule d'un rendement de 0.23% [203]. Des cellules de $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ d'un rendement de 0.74% ont également été réalisées par sélénisation à $500^\circ C$ de films constitués de nanocristaux de Cu_2ZnSnS_4 synthétisés à l'aide d'une méthode similaire [204]. Pour finir, le dépôt d'une encre synthétisée à partir de microparticules de Cu_2ZnSnS_4 a donné une cellule de 0.49% de rendement [205].

La synthèse d'encre à base de nanoparticules a finalement réussi à produire des cellules de rendement convenable pour le $Cu(In,Ga)Se_2$ (14% [199]). Cette méthode reste

cependant très peu utilisée et ne donne lieu qu'à des rendements de cellules inférieurs à 1% pour le CuInS_2 et le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

I.5.6 Le dépôt de solutions concentrées

I.5.6.1 La technique de dépôt par "spin-" et "dip-coating"

Les deux procédés les plus connus pour le dépôt de solutions concentrées sont le trempage-retrait ou "dip-coating", et l'enduction centrifuge ou "spin-coating". Les **figures I-25 et I-26** représentent ces deux techniques. Lors du "dip-coating", le substrat est immergé verticalement dans un bain, puis retiré très lentement de manière contrôlée. L'épaisseur du dépôt dépend principalement de la viscosité, de la concentration totale en ions métalliques et de la vitesse à laquelle le substrat est retiré.

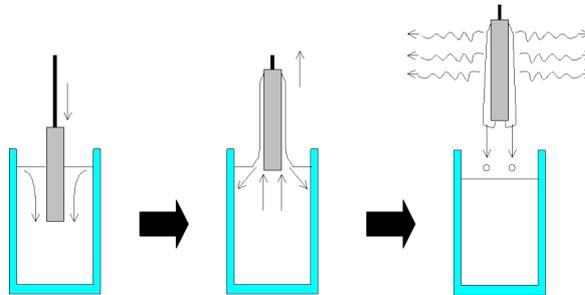


Figure I-25 : Illustration du dépôt par "dip-coating"

Le "spin-coating" consiste à déposer une petite quantité de solution sur le substrat posé sur un équipement (une tournette) permettant de régler à souhait les paramètres de rotation. La solution se répand ainsi sur le substrat à l'aide de l'accélération centripète ce qui produit un film mince et homogène à la surface de l'échantillon. L'épaisseur du dépôt dépend des propriétés de la solution telles que la viscosité, la tension de surface, et la concentration de la solution ; ainsi que des paramètres du procédé de spin (vitesse accélération, et temps de rotation).



Figure I-26 : Illustration du dépôt par "spin-coating"

Dans les deux techniques, “spin-” et “dip-coating”, l’épaisseur du film peut également être modulée en augmentant le nombre de dépôts successifs. Ces deux procédés consistent à venir déposer une solution contenant les précurseurs métalliques. Les volumes de solution utilisés pour atteindre une épaisseur de l’ordre du micron sont bien plus faibles comparés aux techniques d’immersion comme la CBD, ou encore les méthodes SILAR et ILGAR, décrites au I.4.2.2. Ces procédés sont donc plus rapides, et le nombre de dépôts est beaucoup moins élevé. Ils sont également plus simples à mettre en œuvre, à la différence des dépôts d’encres où des nanoparticules sont souvent utilisées, ce qui requiert un procédé de synthèse supplémentaire.

I.5.6.2 Les solutions à base d’hydrazine

L’hydrazine possède l’avantage de pouvoir facilement solubiliser des précurseurs comme les sulfures de cuivre (Cu_2S), les séléniures d’indium (In_2Se_3), mais aussi des éléments comme Ga, S, et Se. La solution possède ainsi tous les éléments requis pour la formation de ces composés sans aucun élément organique autre que l’hydrazine. De plus, lors du traitement thermique, l’hydrazine est éliminée et le film de chalcopryrite est formé sans besoin d’une étape sous atmosphère réductrice ou de vapeur de sélénium. Cet atout important qui simplifie grandement le procédé est dû à la décomposition totale de l’hydrazine en N_2 et H_2 ou NH_3 et H_2 [122]. La taille relativement petite et le pouvoir de coordination faible de la molécule d’hydrazine diminue fortement les phénomènes de perturbation des films lors de la calcination. Les films produits possèdent de ce fait une bonne morphologie, denses, sans ségrégation de phases secondaires. Plusieurs travaux décrivent l’élaboration de films minces à partir d’une solution d’hydrazine.

Les précurseurs métalliques Cu_2S , In_2Se_3 , Ga, S, et Se sont dissouts dans l’hydrazine. La solution, déposée par “spin-coating”, subit un traitement thermique de 300°C . Ce procédé de dépôt est répété une dizaine de fois afin d’obtenir un film mince présentant une épaisseur entre 1.5 et 2.5 μm . Enfin un traitement thermique final sous N_2 vers 500°C est appliqué. De hauts rendements de cellules ont été obtenus : 9.1% pour CuInSe_2 [206], 10.2% et 10.3% pour $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ [207, 208] et 12.2% pour $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ [209]. Des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ à base d’hydrazine ont également été produits et sont témoins des records de cellules concernant les composés de type k esterite de 9.7% [61] et 11.1% récemment [62].

Ce proc ed e  a l'avantage de produire des films d'absorbeurs de grandes qualit es, et produit des cellules avec des bons rendements pour une technique  a bas-co ut sans étape de s el enisation. Cependant, l'hydrazine est connue pour être un produit extr emement toxique et instable. Chaque étape doit être effectu ee sous une atmosph ere inerte et confin ee pour éviter tout d egagement de vapeurs toxiques. Pour r eduire cette toxicit e, il s'av ere possible de diluer la solution de pr ecurseurs et d'hydrazine dans un m elange d' ethanolamine (MEA) et de dim ethylsulphoxide (DMSO) pour In_2Se_3 [210], ou d'utiliser des solutions d'hydrazine hydrat ee dans le cas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. Ce dernier r esultat a permis l'obtention d'une cellule affichant un rendement de 8.1% [211].

La toxicit e  lev ee de l'hydrazine requiert des équipements sp ecifiques   son utilisation. Pour cette raison, la r ealisation de cellules par ce proc ed e a donc  t e  cart ee. De plus, il semblerait que cette m ethode de synth ese soit exclusivement li ee aux composées contenant du s el enium. En effet, aucune étude   notre connaissance ne traite de cette m ethode pour CIS ou CZTS.

I.5.6.3 Autres solutions concentr ees

D'autres m ethodes de synth ese bas ees sur diverses solutions peuvent être  voqu ees. Par exemple, des films de CuInS_2 ont  t e produits   base d'une solution de chlorures (CuCl_2 et InCl_3) et de thiour ee ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) par "dip-coating" [212]. Des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont également  t e élaborées par cette m ethode de d ep ot   l'aide d'une solution utilisant des pr ecurseurs d'ac etate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), d'ac etate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) et de chlorure d'étain (SnCl_2) combin ee avec de la thiour ee et du m ethanol [213]. Une autre étude pr esente la formation d'un film mince de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par "spin-coating" d'une solution d'iodure de cuivre (CuI_2), d'ac etate de zinc, de chlorure d'étain et de thioac etamide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) dans la pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) [214]. Cependant, ces diverses m ethodes de synth ese restent marginales, se limitant   la synth ese et l'étude des films d'absorbeurs. Aucune mesure de rendement n'est apport ee   ce jour.

I.5.6.4 Les solutions synth etis ees par voie sol-gel

La m ethode sol-gel appliqu ee aux chalcopyrites et k esterites consiste   d eposer par "spin-coating" un sol, synth etis e   partir de pr ecurseurs et d'un liant. Des traitements

thermiques sur plaque chauffante de 250°C à 400°C relatifs à une calcination du gel suivent ce dépôt. Ces étapes sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir un film d'oxydes présentant l'épaisseur souhaitée. Un traitement thermique sous atmosphère de soufre ou de sélénium entre 450°C et 550°C est finalement appliqué aux films afin de former les composés souhaités.

Cette méthode de synthèse reste peu développée pour la synthèse de matériaux chalcopyrites. Les travaux du groupe de recherche de T. Todorov *et al.* se concentrent sur la synthèse de CuInS_2 , CuInSe_2 , Cu(In,Ga)Se_2 , et Cu(In,Ga)(S,Se)_2 [215-217]. Les sols sont formés à partir des précurseurs d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), d'acétate d'indium ($\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), et d'acétylacétonate de gallium ($\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$). L'éthanol et l'eau sont utilisés comme solvant, et la triéthanolamine (TEA) ou la diéthanolamine (DEA) comme agent complexant. Une autre étude de S. Lee et B. Park [218] porte également sur la synthèse de CuInS_2 par cette méthode à partir d'un mélange d'une solution de 1-propanol contenant l'acétate d'indium et la DEA, avec une solution de 2-propanol contenant de l'acétate de cuivre, de la monoéthanolamine (MEA), et de l'éthylène glycol (EG). Ces films apparaissent de bonnes qualités en termes de cristallisation, de morphologie et de propriétés optiques bien qu'aucune cellule n'ait été réalisée à l'aide de cette méthode. La synthèse sol-gel de films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semble être plus développée bien que la première étude date de 2007 [219]. Les travaux du groupe de recherche de K. Tanaka *et al.* [219-226] ont contribué à l'amélioration des rendements des cellules réalisées par cette méthode de 1.1% [222], 1.61% [223], 2.03% [224] et dernièrement 2.23% [226]. Les sols sont formées à partir des précurseurs d'acétate de cuivre, d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) et de chlorure d'étain (SnCl_2) dans du 2-méthoxyéthanol, avec la MEA comme complexant. Récemment, une cellule de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ de 2.76% de rendement a été réalisée par G. M. Ilari *et al.* [227].

La synthèse de matériaux photo-absorbants par voie sol-gel reste peu développée, malgré les aspects polyvalents et bas coût de cette méthode. Elle apparaît néanmoins prometteuse pour le développement de cellules solaires. Nous allons maintenant nous intéresser en détail à la réalisation de films minces par ce procédé.

I.6 La technologie sol-gel

La technologie sol-gel est un domaine vaste où les applications sont nombreuses. Dans cette partie nous présenterons tout d'abord les généralités de la méthode sol-gel ainsi que les principales applications liées à l'élaboration des films minces. Ensuite, nous décrirons les différentes voies de synthèse associées à la méthode sol-gel. Nous expliquerons en dernier point le procédé sol-gel utilisé pour la réalisation des films minces de chalcopyrites et de k sterites.

I.6.1 Généralités

I.6.1.1 Définition de la méthode sol-gel

La synthèse "sol-gel" est principalement développée pour la fabrication de matériaux, basée sur une polymérisation inorganique. Un réseau d'oxyde peut être obtenu via l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires. Le modèle proposé pour décrire cette polymérisation inorganique comporte quatre étapes : l'hydrolyse, la condensation, l'agrégation, et la gélification. Les matrices obtenues par ce procédé sont généralement établies   partir d'alcoxydes de silicium.

I.6.1.2 Une méthode polyvalente

La première synthèse sol-gel revient   un chimiste français, J. J. Ebelmen, en 1845 [228]. A partir d'une solution de t trachlorosilane (SiCl_4) et d'alcool, sous atmosphère humide. Il observa la formation d'un verre de silicate au travers de ce qu'il appela une gélification. Cependant, il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise. La seconde étude date de 1939 [229], elle affirme que des films d'oxydes de SiO_2 peuvent être obtenus   partir d'alcoxydes sans passer par la fusion. Une explication de la nature du réseau du gel de silice semblable   une structure polymérique fut ainsi largement admise par la communauté scientifique [230]. Dans les années 1950, l'industrie verrière Allemande "Schott Glaswerke", reprit ce procédé pour la réalisation de rétroviseurs. L'intérêt initial a tout d'abord été de produire des films minces d'oxydes de silicium, SiO_2 , ou de titane, TiO_2 , ce qui conduisit rapidement   l'élaboration de produits commerciaux tels que des revêtements réfléchissants [231].

Le procédé sol-gel s'est ensuite développé très rapidement dans les années 1970. A partir de cette période, le nombre de publications et de brevets n'a cessé d'augmenter. Cet intérêt croissant a été initié par plusieurs études montrant la possibilité de former par voie sol-gel des oxydes mixtes d'une grande homogénéité [232, 233]. La méthode sol-gel, autrefois réservée aux verres s'est alors étendue à toutes sortes de composés céramiques. Celle-ci s'est également étendue à d'autres domaines très actifs de la recherche comme les biomatériaux. En effet, les conditions de synthèses douces (généralement à pression et température ambiantes) associées au procédé sol-gel permettent la synthèse de matériaux hybrides dans lesquels des molécules organiques sont, soit encapsulées dans le réseau de silice (hybrides de classe I), soit directement liées au réseau de silice (hybride de classe II).

La méthode sol-gel permet ainsi la réalisation de matériaux avancés dans une grande étendue de mise en forme, comme les poudres de céramiques ultrafines [234], les fibres de céramiques [235], les films sans support [236], mais également les préformes de fibres optiques [237, 238] et les monolithes [239, 240] (figure I-27). Parmi les applications dérivant des matériaux élaborés par cette méthode, on peut citer les matériaux photoniques [241], les capteurs chimiques [242], mais encore l'encapsulation d'enzymes [243, 244], d'anticorps [245], ou de bactéries [246].

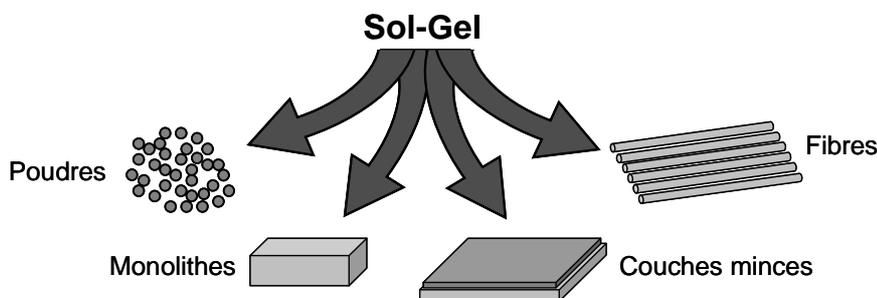


Figure I-27 : Les différentes mises en forme de la méthode sol-gel

I.6.1.3 Le procédé sol-gel en couches minces

Les films minces sont les seuls matériaux synthétisés par cette méthode à être produits en grande quantité [247]. Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces par voie sol-gel sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating) déjà décrit précédemment (figures I-25 et I-26). Ces méthodes de dépôts ont d'ailleurs été adaptées au niveau industriel par des procédés de fabrication en chaîne comme

le dépôt par rouleau (“roll to roll process”) ou encore le dépôt par enduction laminaire (“laminary flow coating”).

Les principaux avantages du procédé sol-gel pour la réalisation de films minces sont sa simplicité et sa rapidité, la possibilité de réaliser des revêtements à plusieurs composants, ainsi que l’optimisation de la morphologie des films en fonction des applications recherchées : des films poreux ou denses peuvent être formés [248]. Le procédé sol-gel ouvre alors la voie à des applications très variées principalement dans le domaine de l’optique, de l’électronique, et de la production et du stockage de l’énergie [249].

Divers revêtements sont réalisés afin de modifier les propriétés optiques des matériaux. Parmi eux, les plus cités sont les revêtements fluorescents (film de SiO_2 avec de la rhodamine) [250], les revêtements pour la coloration [251] ainsi que pour la fabrication de lasers [252] (films de SiO_2 avec divers pigments organiques). On peut également citer des revêtements pour l’absorption des rayons UV (film de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$) [253], des revêtements réflecteurs ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) [254] ou anti-réflecteurs ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) [255].

En ce qui concerne la production d’énergie à partir de dihydrogène, on retrouve la réalisation de films par procédé sol-gel dans les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cells : SOFC). L’électrolyte conducteur ionique en $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) [256] et des matériaux d’électrode comme $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ sont ainsi formés [257]. Des films poreux de TiO_2 peuvent également être utilisés pour leur propriété photocatalytique dans l’adsorption et la désorption d’hydrogène [258]. Dans le stockage de l’énergie, des batteries à oxydes solides sont produits à partir de gels de $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [259].

Dans le domaine du photovoltaïque, la méthode sol-gel reste peu développée pour les matériaux à structures chalcopyrites et k esterites (mentionnée pr ec edemment au I.4.6.3). Elle est cependant plus d evvelopp ee dans la r ealisation de films poreux de TiO_2 contenant des pigments photosensibles utilisées dans les DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) [260, 261] (cellules d ecrites au I.2.3.3). De tels films sont r ealis es par la m ethode de *Pechini* qui sera pr esent ee au paragraphe I.5.2.2. L’ electrolyte de ces cellules photovolta iques peut aussi  etre r ealis e par voie sol-gel. Un gel hybride organique-inorganique  a base de silice et de poly- ethyl ene glycol contenant de l’iode est alors impr egn e sur le film poreux de TiO_2 pour former la cellule [262]. D’autres mat eriaux destinées  a la r ealisation de cellules solaires en films

minces peuvent également être produits par voie sol-gel, ce sont les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide : TCO) comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) ou ITO (Indium Tin Oxide) [263] ou encore l'oxyde de zinc dopé ou non à l'aluminium (ZnO , $\text{ZnO}:\text{Al}$) [264].

I.6.2 Les différentes voies sol-gel

Selon les différentes natures des précurseurs utilisés, les synthèses sol-gel utilisées peuvent alors être divisées en trois voies représentées à la **figure I-28** : (1) la voie polymérique (ou "metal-alkoxides route") élaborée à partir d'alcoxydes métalliques, (2) la voie des complexes polymérisables (ou "polymerizable-complex route") plus communément appelée méthode *Pechini*, et (3) la voie colloïdale des gels chélatés (ou "chelate gel route") [265].

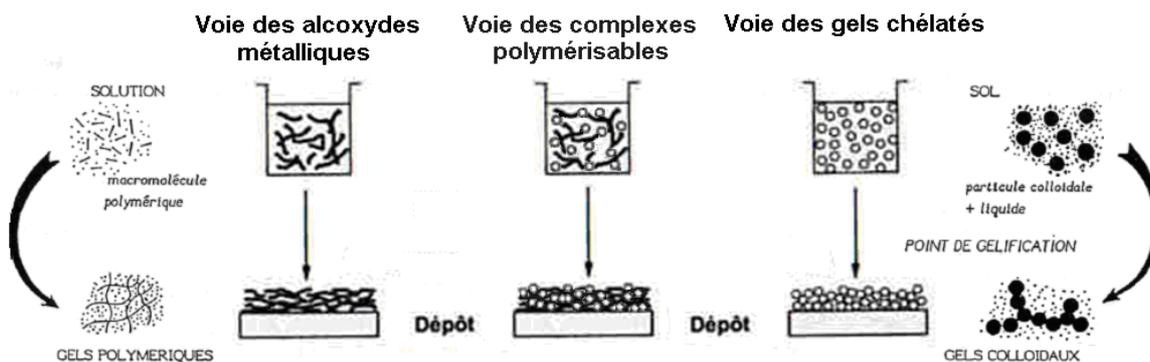


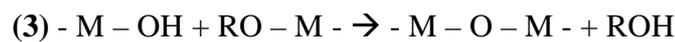
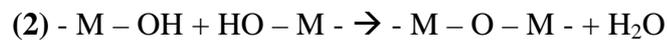
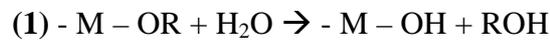
Figure I-28 : Schéma récapitulatif des différentes voies de la méthode sol-gel

I.6.2.1 La voie des alcoxydes métalliques

Cette voie est basée sur l'élaboration d'un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs métalliques : les alcoxydes. Les alcoxydes métalliques, dont la formule chimique simplifiée peut s'écrire " $\text{M}(\text{OR})_n$ ", où " M " représente un métal de degré d'oxydation " n " et " OR " un groupement alcoxo-. La liste des éléments métalliques, " M ", utilisés pour synthétiser des céramiques à partir d'alcoxydes comprend des métaux comme Si, Al, Ti, Zr, Pb, dont les références sont nombreuses.

I.6.2.1.1 Mécanisme d'hydrolyse et de condensation

Le mécanisme de formation d'un gel d'alcoxyde met en jeu deux types de réactions chimiques : l'hydrolyse et la condensation. En présence d'eau, l'hydrolyse des précurseurs conduit à la substitution des groupements alcoxo- par des groupements hydroxo-, accompagnée de la libération d'une molécule d'alcool ROH (réaction 1). Les réactions de condensation commencent dès que les précurseurs hydrolysés sont présents dans la solution (réactions 2 et 3). L'hydrolyse des fonctions alcoxydes entraîne la formation des groupements [M – OH]. La condensation de ces groupements entre eux conduit à la formation de petites unités polyédriques d'une dizaine d'atomes métalliques, reliées entre elles par des liaisons au sein d'un liquide appelé le "sol".



A cette étape succède une phase d'agrégation, où les particules s'associent entre elles pour former des amas de faible densité. La viscosité devient de plus en plus importante. Finalement, la gélification se produit par percolation des amas lacunaires lorsque ceux-ci occupent l'ensemble du volume disponible. Un réseau solide tridimensionnel appelé "gel" est formé.

I.6.2.1.1 Fabrication de films minces à partir d'un gel d'alcoxyde

Le rapport molaire H₂O/Si appelé taux d'hydrolyse est noté "h". Le taux d'hydrolyse est un facteur déterminant sur la cinétique des réactions mises en jeu et donc sur la nature du composé final. Lorsque $h \leq 4$, l'étape de condensation commence avant la fin de l'hydrolyse. Les groupements alcoxy présents sur le métal lors de la condensation réduisent l'accessibilité des fonctions [M – OH] et ainsi favorisent la formation de longues chaînes peu condensées. Ce taux d'hydrolyse est généralement utilisé pour l'élaboration de films minces.

Les autres paramètres influençant les réactions sont la température, la nature du précurseur et du solvant, les concentrations des réactifs, et le pH. Par exemple, l'hydrolyse de la silice en milieu acide ou basique, donne des films minces totalement différents. En milieu acide, on obtient une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses. Tandis qu'en milieu basique, on forme des particules ramifiées qui donnent des films poreux.

La voie des alcoxydes métalliques est la voie de synthèse sol-gel la plus employée pour la réalisation de films minces d'oxydes de SiO₂ et de TiO₂ [232]. Cependant, cette voie comporte de fortes contraintes pour notre application. Tout d'abord, de nombreux métaux sont difficilement accessibles sous la forme d'alcoxydes, tels que ceux qui nous intéressent (Cu, In, Ga). De plus, les alcoxydes métalliques n'ont pas la même sensibilité au niveau de l'hydrolyse. Ceci rend difficile le contrôle de l'homogénéité lorsqu'un gel à plusieurs composants est souhaité. De ce fait, lors de la préparation de films minces d'oxydes mixtes, la voie des complexes polymérisables ainsi que la voie des gels chélatés sont privilégiées.

I.6.2.2 La voie des complexes polymérisables

I.6.2.2.1 Principe et avantages de la méthode

La voie des complexes polymérisables est plus connue sous le nom de la méthode *Pechini*. Son origine remonte au brevet de *Pechini* en 1967 [266] sur la fabrication de films minces de condensateur. Elle est souvent utilisée pour la synthèse de matériaux d'oxydes métalliques mixtes. L'idée est de synthétiser des complexes métalliques stables combinés avec une polymérisation in-situ de molécules organiques. Un réseau polymère tridimensionnel est ainsi formé en incorporant les complexes métalliques. Cette méthode utilise les sels métalliques communs, tels que les chlorures, les nitrates, et les acétates comme précurseurs, de l'acide citrique comme agent chélatant, et de l'éthylène glycol utilisé à la fois comme solvant et comme agent réticulant [267].

Après dissolution de l'acide citrique dans l'éthylène glycol, les sels métalliques sont introduits pour former des complexes "métal-citrate". La température est alors augmentée entre 100°C et 130°C pour accélérer la réaction de polyestérification entre les ions citrates et l'éthylène glycol. La viscosité de la solution augmente de façon drastique en même tant que la longueur des chaînes de polymères. Enfin, la calcination de cette résine polymérique à une température entre 450°C et 600°C génère une phase pure d'oxyde métallique mixte [267]. La **figure I-29** montre les réactions chimiques impliquées dans ce procédé.

La méthode sol-gel *Pechini* possède de nombreux atouts par rapport à la voie sol-gel des alcoxydes. Tout d'abord, à l'exception des ions métalliques monovalents, la plupart forme des complexes extrêmement stables avec l'acide citrique car celui-ci est un composé

polybasique possédant trois fonctions acide carboxylique et une fonction alcool par molécule. Il permet ainsi de complexer un large panel d'ions métalliques dans l'éthylène glycol. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas de précurseurs hydrolysables, précipitant sous la forme d'hydroxydes en milieu aqueux. De plus, les sels métalliques sont beaucoup moins chers que les alcoxydes. Le procédé d'expérimentation est également plus facile à mettre en œuvre car il ne requiert aucune utilisation d'atmosphère inerte, restriction souvent obligatoire lors de l'utilisation d'alcoxydes. Mais le principal avantage de ce procédé reste sa facilité à obtenir des oxydes mixtes homogènes, dont il est possible de contrôler à la fois les constituants et la microstructure. En effet, au cours de la croissance du polymère, la solution produit un environnement empêchant la ségrégation des cations. Le réseau relativement rigide de polymères piège les cations et préserve ainsi une homogénéité au niveau moléculaire [268]. Ce procédé peut donc surmonter la plupart des difficultés et désavantages de la voie sol-gel des alcoxydes. Cette combinaison de facteurs explique la popularité croissante de cette méthode pour la synthèse de matériaux ferroélectriques [269], supraconducteurs [270], photocatalytiques [271] et bien d'autres matériaux d'oxydes complexes [267].

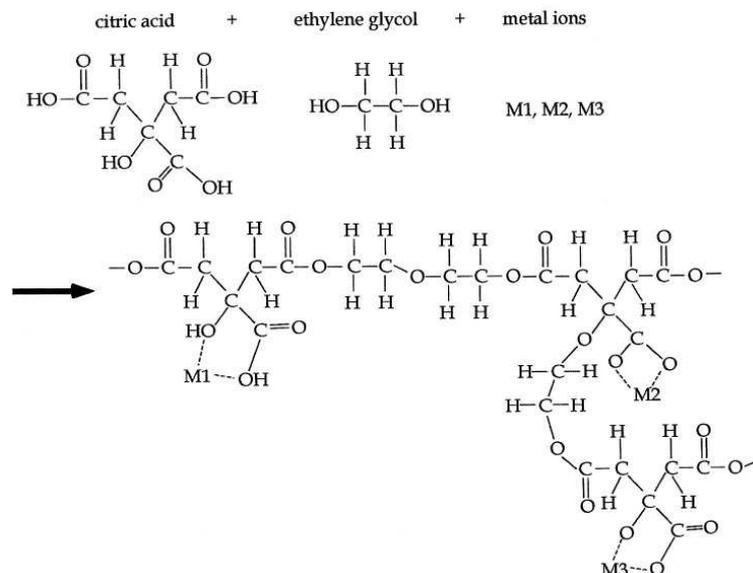


Figure I-29 : Schéma illustrant les réactions chimiques du procédé sol-gel *Pechini* [268]

I.6.2.2.2 Vers la fabrication de films minces

Un grand nombre de références dans la littérature utilisent la méthode *Pechini* pour la réalisation de films minces. A titre d'illustrations, on notera : les dépôts de matériaux

diélectriques [272], les matériaux d'électrolytes pour les piles à combustibles à oxyde solide [273] (Solid Oxide Fuel Cells : SOFC), et les matériaux photoluminescents [274].

Un des paramètres les plus importants à contrôler pour permettre la réalisation de films minces par cette voie de synthèse est le rapport "Acide Citrique/Ethylène Glycol" : CA/EG. La **figure I-30** illustre la viscosité et le comportement du gel en fonction de la proportion d'acide citrique. L'acide citrique se solubilise bien dans l'éthylène glycol, ce qui permet un large ratio CA:EG et rend possible l'adaptation des conditions de synthèse. Cependant, l'estérification reste un procédé réversible. De plus, la limite de solubilité dans l'éthylène glycol peut être atteinte en forte proportion d'acide citrique. Il est donc préférable d'utiliser un excès d'éthylène glycol. La concentration d'acide citrique entre 50 et 60% semble être la plus appropriée pour la préparation d'oxydes complexes sous forme de poudre fine car elle produit un gel ayant la viscosité la plus élevée. Par ailleurs, l'utilisation de 20% d'acide citrique est favorable à la formation de films minces. Cependant, un traitement thermique relativement long est requis pour éliminer la forte proportion d'éthylène glycol.

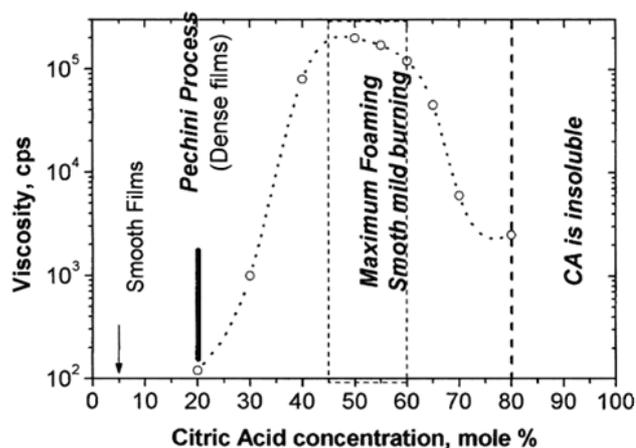


Figure I-30 : Effet du rapport acide citrique/éthylène glycol sur la viscosité d'un gel préparé par la méthode *Pechini* [267]

La qualité des films dépend en grande partie de la viscosité du gel. Pour obtenir un film de haute qualité, l'effet moussant doit être exclu durant la calcination du polymère. Une étude a montré qu'un rapport CA/EG de 1/4 est convenable pour la fabrication de films denses électrochromiques de Nb₂O₅ [275]. Cependant, des agglomérats ont tendance à se former à la surface du film, et un rapport plus faible serait nécessaire pour la préparation de films minces de meilleures qualités de surface.

I.6.2.2.3 Limitations de la méthode *Pechini*

Cette méthode de synthèse d'oxydes mixtes souffre de quelques limitations communes à toutes les autres techniques utilisant des composés organiques. La calcination du polymère conduit aux oxydes métalliques et à des carbonates. D'autre part, considérant leur faible épaisseur, la qualité des films est surtout sensible à la stabilité des complexes lors de la gélification, à la viscosité du gel lors du dépôt, ainsi qu'à l'agglomération des particules lors de la calcination, plutôt qu'à la formation de carbonates [267].

La formation d'un précipité peut également apparaître avant ou pendant la gélification. Plusieurs problèmes ont été relevés concernant des synthèses utilisant des ions cuivre en solution avec l'éthylène glycol. Des réactions d'oxydo-réduction entre les composés organiques et les ions cuivre conduisent à la formation de Cu_2O et même de cuivre métallique [267]. L'utilisation de $\text{NH}_3(\text{aq})$ ou de l'éthylènediamine permet la formation de complexes plus stables et améliore la qualité des gels. Cependant, ces solutions à pH élevé (supérieur à 7) favorisent la formation de complexes tels que $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, ainsi, le cuivre ne serait plus piégé par le polymère [276].

De plus, la méthode *Pechini* est très peu utilisée dans le domaine du photovoltaïque. A notre connaissance, une telle voie de synthèse est utilisée seulement pour la formation de films qui requièrent une grande porosité comme les films minces de TiO_2 utilisé dans les cellules de Grätzel (décrites au I.2.3.3) où la porosité des films est recherchées [260, 261].

Quelques tests de synthèse de gels de Cu-In par cette méthode ont également été effectués au début de la thèse. Des gels non homogènes, composés de deux phases insolubles, ont été obtenus. Ces essais peu concluants pourraient expliquer l'absence totale de références sur la méthode *Pechini* pour la synthèse de matériaux chalcopyrites et kèsterites. De plus, la production de films minces à base CuInS_2 ou de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nécessite que la couche d'absorbeur soit la plus dense possible. La proportion d'organique étant très élevée dans ces gels, il est donc difficile d'obtenir un film dense. La contamination induite par la proportion de carbone restant dans le film est également à prendre en compte. Cette méthode semble donc peu adaptée à nos recherches.

I.6.2.3 La voie des gels chélatés

I.6.2.3.1 Principe et avantages de la méthode

La voie des gels chélatés consiste à utiliser des sels métalliques et un agent chélatant afin d'obtenir une solution de métaux chélatés. Des complexes entre les ions métalliques et les ligands organiques se forment. Ensuite, un gel visqueux est formé par lente évaporation du solvant. Les divers sels métalliques utilisés sont des chlorures, des acétates, et des nitrates. La plupart des sels métalliques possèdent une grande solubilité dans l'eau et les solvants organiques à l'exception des acétates qui ont généralement une solubilité plus faible [268]. Cependant, les acétates ont l'avantage de pouvoir stabiliser les ions métalliques en solution à travers une coordination avec leurs groupements C=O, ce qui est un atout non négligeable. Il est dans ce cas possible de s'affranchir de l'utilisation d'un ligand pour former le gel. Les chlorures ou les nitrates, ne possédant pas de groupements de coordination, doivent impérativement être complexés à l'aide d'un agent chélatant [268]. L'idée de cette approche est donc de réduire la concentration en ions métalliques libres dans la solution de précurseurs par la formation de complexes chélatés solubles. Des composés de coordination dans lesquels un groupe donneur (le ligand) fournit une paire d'électrons établissent des liaisons covalentes de coordination avec un atome accepteur (ou centre de coordination).

L'homogénéité chimique, au respect de la distribution des cations, détermine souvent l'homogénéité de la composition du film d'oxydes final. Cette homogénéité est souvent perturbée par les propriétés chimiques des cations. Avant la gélification, la solution contient différents complexes métalliques. Le choix des précurseurs est donc important pour la formation d'un gel homogène à plusieurs composants et sans aucune ségrégation de phase au cours de la transition sol-gel.

De nombreux chercheurs ont alors focalisés leurs études sur la formation de ces complexes métalliques à partir de ligands organiques. Plus précisément, ces complexes ont été utilisés pour la préparation de céramiques et de films minces d'oxydes métalliques par ce procédé utilisant des sels métalliques comme les nitrates [277], les chlorures [278], et les acétates [279]. Les avantages de cette méthode sont similaires à ceux de la voie des complexes polymérisables : le bas coût des sels métalliques, la facilité de manipulation des

matériaux de départ et la possibilité de synthétiser des gels contenant plusieurs oxydes métalliques.

I.6.2.3.2 La nature des agents complexants

Plusieurs possibilités existent pour former des complexes métalliques. On peut classer ces agents en trois principales catégories : les acides organiques, les dicétones et les alcanolamines. L'acide citrique et l'EDTA (acide Ethylène-Diamine-Tétra-Acétique) sont les acides organiques complexants les plus connus. Les dicétones sont également réputées pour être de bons agents chélatants. Parmi elles, l'acétylacétone est souvent utilisée, son pouvoir réticulant étant plus fort que les autres agents complexants [280]. Certaines études rapportent par exemple son utilisation sur des films d'ITO (Indium Tin Oxyde) [281].

Quelques études rapportent la préparation de films minces d'oxydes métalliques utilisant des alcanolamines comme agents chélatants. Par exemple la diéthylènetriamine [282], la diéthanolamine [283], ou encore la monoéthanolamine [284] peuvent être utilisées. La structure moléculaire de quelques agents chélatants est représentée à la **figure I-31**. Les fonctions coordinatrices de ces agents chélatants sont des groupements d'azotes ou d'oxygènes. En général, le pouvoir de coordination de l'atome d'oxygène est plus fort que celui de l'atome d'azote.

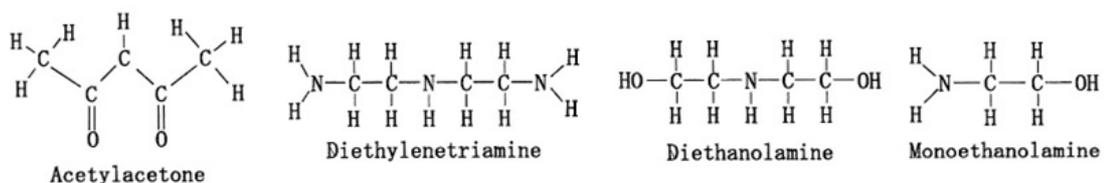


Figure I-31 : Structure moléculaire de quelques agents chélatants [275]

La voie des alcoxydes reste en générale la plus utilisée mais n'est pas adaptée à la formation de films minces contenant plusieurs oxydes. La voie des complexes polymérisables semble une voie adaptée à ce type de matériaux. Les synthèses sol-gel étudiées dans cette thèse s'inscrivent dans la voie des gels chélatés. Cette voie semble la mieux adaptée de part la disponibilité des précurseurs utilisés ainsi que la présence de références dans la littérature (détaillée au I.4.6.3). Les sols étudiés dans le chapitre II seront ainsi formés à partir d'alcanolamines comme agent complexants, et à partir de précurseurs sous forme d'acétates, en accord avec la littérature.

I.7 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque au travers de plusieurs notions de base telles que : la densité de puissance du rayonnement solaire, le coefficient d'absorption, la bande d'énergie interdite ou "gap", et la jonction P-N. Les différentes technologies photovoltaïques ont ensuite été présentées. Parmi ces technologies, les cellules solaires en films minces ont fait l'objet d'une présentation détaillée, et plus particulièrement la filière des matériaux à structure chalcopyrites et k esterites correspondant parfaitement   notre cahier des charges. De plus, ces films peuvent être élaborés par des méthodes   bas coût comme la synthèse sol-gel.

En effet, parmi les films photo-absorbants développés actuellement, les deux systèmes Cu(In,Ga)(Se,S)_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Se,S)}_4$ apparaissent comme des matériaux prometteurs pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Ils possèdent non seulement un coefficient d'absorption élevé (d'environ 10^5 cm^{-1}) et un gap optimal (proche de 1.5 eV) mais également des rendements records élevés (supérieurs   20% dans le cas du Cu(In,Ga)Se_2). Le choix de l'étude des matériaux   base de soufre : CuInS_2 , Cu(In,Ga)S_2 , et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a été justifié par une volonté de réduire la toxicité présente dans la synthèse de ces matériaux, et plus élevée lors de l'utilisation du sélénium. Un intérêt environnemental a aussi été porté sur le choix des semi-conducteurs de type k esterite, avec $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, bien que cette filière soit moins performante et encore peu développée par rapport   la filière des chalcopyrites. En effet, les matériaux abondants tels que le zinc ou l'étain sont destinés dans un futur proche   remplacer l'indium.

Dans l'objectif de réduire les coûts de fabrication, les techniques de synthèses par voie chimique en solution permettent d'élaborer des films minces   moindre coût par rapport aux techniques de dépôts sous vide. Ces "non-vacuum methods" ont été décrites en détail et classées en fonction des méthodes de dépôts par immersion, pulvérisation, raclage, sérigraphie, trempage-retrait et enduction centrifuge. Cette dernière plus communément appelée "spin-coating" est utilisée lors du dépôt de solutions concentrées. Elle est également bien adaptée   la réalisation de films minces par méthode sol-gel. La méthode sol-gel est un procédé d'élaboration de films minces attractif, polyvalent, et bien connu dans de nombreux domaines. Ainsi, bien qu'elle soit peu développée pour la réalisation de films photo-absorbants, elle possède tous les atouts pour permettre de développer les semi-conducteurs de type chalcopyrite et k esterite présentés précédemment.

I.8 Bibliographie

- [1] S. ASTIER, "Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule", Ed. Techniques de l'ingénieur D3935, **2008**
- [2] A. Labouret, M. Viloz, "Energie solaire photovoltaïque – 4ème Edition", Ed. Dunod **2009**
- [3] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Physique des solides", EDP Sciences **2002**
- [4] J.J. Loferski, "Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion", J. Appl. Phys. 27, **1956**, 777
- [5] W. Shockley, H.J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", J. Appl. Phys. 32, **1961**, 510
- [6] A.E. Becquerel, "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires", Comptes Rendus de L'Académie des Sciences 9, **1839**, 561
- [7] W.G. Adams, R.E. Day, "The Action of Light on Selenium", Proc. Royal Society (London) A25, **1877**, 113
- [8] C.E. Fritts, "On a New Form of Selenium Photocell", Am. J. Sci. 26, **1883**, 465
- [9] H. Hertz, "On the effect of ultraviolet light upon the electrical discharge", Annalen der Physik 31, **1887**, 983
- [10] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt", Annalen der Physik 17, **1905**, 132
- [11] R.S. Ohl, "Light-Sensitive Electric Device", U.S. Patent No. 2,402,622 ; and "Light-Sensitive Device including Silicon", U.S. Patent No. 2,443,542 ; **1941**
- [12] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, "A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", J. Appl. Phys. 25, **1954**, 676
- [13] R. Easton, M. Votaw, "Vanguard I IGY Satellite (1958 Beta)", Rev. Sci. Instrum. 30, **1959**, 70
- [14] J. Czochralski, "Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle", Z. Physik Chem. 92, **1918**, 219
- [15] University of New South Wales, "Highest Silicon Solar Cell Efficiency Ever Reached", Science Daily, 24 Oct. **2008**
- [16] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, F. Ferrazza, "Novel 19.8% efficient 'honeycomb' textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells", Appl. Phys. Lett. 73, **1998**, 1991
- [17] O. Schultz, S.W. Glunz, G.P. Willeke, "Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency", Prog. Photovolt: Res. Appl. 12, **2004**, 553
- [18] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 40)", Prog. Photovolt: Res. Appl. 20, **2012**, 606
- [19] A.W. Bett, F. Dimroth, W. Guter, R. Hoheisen, E. Oliva, S.P. Philipps, J. Schöne, G. Siefer, M. Steiner, A. Wekkeli, E. Welsler, M. Meusel, W. Köstler, G. Strobl, "Highest efficiency multi-junction solar cell for terrestrial and space applications", Proc. 24th European PVSEC, Hamburg, **2009**, 1
- [20] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 39)", Prog. Photovolt: Res. Appl. 20, **2012**, 12
- [21] P. Destruel, I. Seguy, "Les cellules photovoltaïques organiques", Techniques de l'Ingénieur RE25, **2004**

- [22] R.F. Service, "Outlook brightens for plastic solar cells", *Science* 332, **2011**, 293
- [23] L. Dou, J. You, J. Yang, C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, "Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer" *Nature Photonics* 6, **2012**, 180
- [24] A.H. Ip, S.M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L.R. Rollny, G.H. Carey, A. Fischer, K.W. Kemp, I.J. Kramer, Z. Ning, A.J. Labelle, K.W. Chou, A. Amassian, E.H. Sargent "Hybrid passivated colloidal quantum dot solids", *Nature Nanotech.* 7, **2012**, 577
- [25] B. O'Regan, M. Gratzel, "A Low Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO₂ Films" *Nature* 353, **1991**, 737
- [26] N. Koide, R. Yamanaka, H. Katayama, "Recent advances of dye-sensitized solar cells and integrated modules at SHARP", *MRS Proceedings R12-02*, **2009**, 121
- [27] L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang, M. Yanagida, "High efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent", *Energy Environ. Sci.* 5, **2012**, 6057
- [28] A. Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.G. Diau, C.Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency", *Science* 334, **2011**, 629
- [29] I. Chung, B. Lee, J. He, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency" *Nature*, 485, **2012**, 4886
- [30] W. Spear, P. LeComber, "Substitutional doping of amorphous silicon", *Solid State Comm.* 17, **1975**, 1193
- [31] D.L. Staebler, C.R. Wronski, "Reversible Conductivity Changes in Discharge-Produced Amorphous Si" *Appl. Phys. Lett.* 31, **1977**, 292
- [32] S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hötzel, J. Spitznagel, J. Steinhauser, L. Castens, Y. Djeridane, "High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZNO TCO prepared in industrial KAI-M R&D reactor", *Proc. 24th European PVSEC, Hamburg*, **2009**, 2293
- [33] J.H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E.G. Rojas, R. Brendel, "19%-efficient and 43 um-thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 20, **2012**, 1
- [34] A. Banerjee, T. Su, D. Beglau, G. Pietka, F. Liu, G.D. Maggio, S. Almutawalli, B. Yan, G. Yue, J. Yang, S. Guha, "High efficiency, multi-junction nc-Si:h based solar cells at high deposition rate", *Proc. 37th IEEE PVSC, Seattle*, **2011**, 3583
- [35] A. Ricaud, "Modules Photovoltaïques, Filières technologiques", *Techniques de l'Ingénieur D3940*, **2005**
- [36] D. Jenny, R. Bube, "Semiconducting Cadmium Telluride", *Phys. Rev.* 96, **1954**, 1190
- [37] F.A. Kroger, D. Nobel, "Preparation and Electrical Properties of CdTe Single Crystals", *J. Electronics* 1, **1955**, 190
- [38] R.S. Muller, R. Zuleeg, "Vapor-Deposited, Thin-Film Heterojunction Diodes", *J. Appl. Phys.* 35, **1964**, 1550
- [39] E. Adirovich, Y. Yuabov, D. Yugadaev, *Sov. Phys. Semicond.* 3, **1969**, 61
- [40] Y.S. Tyan, E.A. Perez-Albuerne, "Efficient Thin Film CdS/CdTe Solar Cells", *Proc. 16th IEEE PVSC, New York*, **1982**, 794
- [41] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, "16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell", *Proc. 17th European PVSEC, Munich*, **2001**, 995

- [42] Courtesy: First Solar Inc. "First Solar Sets World Record for CdTe Solar PV Efficiency 17.3 Percent Efficiency Confirmed by NREL" First solar, July 26, **2011**
- [43] "Relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques" Directive 2002/95/CE du Parlement Européen et du Conseil du 27 Janvier **2003**
- [44] D. Reynolds, G. Leies, L. Antes, R. Marburger, "Photovoltaic effect in cadmium sulphide", Phys. Rev. 96, **1954**, 533
- [45] W.R. Cook, J.L. Shiozawa, F. Augustine, "Relationship of Copper Sulfide and Cadmium Sulfide Phases", J. App. Phys. 41, **1970**, 3058
- [46] J.D. Meakin, "Recent Progress in thin film polycrystalline solar cells based on cadmium sulphide", Optics Applied to Solar Energy Conversion, SPIE Proc., 114, **1977**, 2
- [47] R.B. Hall, R.W. Birkmire, J.E. Phillips, J.D. Meakin, "Thin-film polycrystalline $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solar cells of 10% efficiency", Appl. Phys. Lett. 38, **1981**, 925
- [48] E. Parthé, "Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures", Gordon and Breach Science Publishers, New York, **1964**, 19
- [49] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, H.M. Kasper, "CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors", Appl. Phys. Lett. 25, **1974**, 434
- [50] R.A. Mickelsen, W.S. Chen, "Development of a 9.4% efficient thin film CuInSe₂/CdS solar cell", Proc. 15th IEEE PVSC, Orlando, **1981**, 800.
- [51] W.S. Chen, J.M. Stewart, B.J. Stanbery, W.E. Devaney, R.A. Mickelsen, "Development of Thin Film Polycrystalline CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Solar Cells", Proc. 19th IEEE PVSC, New Orleans, **1987**, 1445
- [52] T. Walter, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H. Schock, "Solar Cells Based on CuIn(S,Se)₂ – A Promising Alternative", Proc. 11th European PVSEC, Montriux, **1992**, 124
- [53] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, "19.9% Efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor", Prog. Photovolt: Res. Appl. 16, **2008**, 235
- [54] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, "New world re-cord efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%" Prog. Photovolt: Res. Appl. 19, **2011**, 894
- [55] Minerals UK, Bristish Geological Survey, Risk list **2012**
- [56] R. Nitsche, D.F. Sargent, P. Wild, "Crystal Growth of Quaternary I(2)II-IV-VI(4) Chalcogenides by Iodine Vapor Transport", J. Cryst. Growth 1, **1967**, 52
- [57] K. Ito, T. Nakazawa, "Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, **1988**, 2094
- [58] T.M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H.W. Schock "Heterojunctions based on Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ thin films", Proc. 14th European PVSEC, Barcelona, **1997**, 1242
- [59] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, "Enhanced Conversion Efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique", Appl. Phys. Express 1, **2008**, 041201
- [60] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S.J. Chey, N.A. Bojarczuk, D. Mitzi, S. Guha, "Thermally evaporated Cu₂ZnSnS₄ solar cells", Appl. Phys. Lett. 97, **2010**, 143508
- [61] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber", Adv. Mater. 22, **2010**, E156

- [62] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, "Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells", *Adv. Energy Mater.* 3, **2012**, 34
- [63] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Schock, "ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance", *Proc. 23rd IEEE PVSC, Louisville*, **1993**, 3644
- [64] L. Kronik, D. Cahen, H.W. Schock, "Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Solar Cell Performance", *Adv. Mater.* 10, **1998**, 31
- [65] U. Rau, A. Jasenek, R. Herberholz, H.W. Schock, J.F. Guillemoles, D. Lincot, L. Kronik, "The inherent stability of Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells", *Proc. 2nd World Conf. PVSEC, Vienna*, **1998**, 428
- [66] T. Vink, M. Somers, J. Daams, A. Dirks, "Stress, strain, and microstructure of sputter-deposited Mo thin films", *J. Appl. Phys.* 70, **1991**, 4301
- [67] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, "Characterisation of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells", *Thin Solid Films* 387, **2001**, 118
- [68] S.R. Kodigala, "Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Cells", *Thin Films and Nanostructures, Vol 35*, **2010**
- [69] S. Siebentritt, "Alternative buffers for chalcopyrite solar cells", *Sol. Energy* 77, **2004**, 767
- [70] N. Naghavi1, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bucheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Bjorkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, T. Torndahl, "Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18, **2010**, 411
- [71] U. Rau, M. Schmidt, "Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells - aspects of heterojunction formation", *Thin Solid Films* 387, **2001**, 141
- [72] N. Cooray, K. Kushiya, A. Fujimaki, D. Okumura, "Optimization of Al-doped ZnO Window Layers for Large-Area Cu(InGa)Se₂-Based Modules by RF/DC/DC Multiple Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, **1999**, 6213
- [73] R. Klenk, P. Dobson, M. Falz, N. Janke, J. Klaer, I. Luck, A. Pérez-Rodríguez, R. Scheer, E. Terzini, "SULFURCELL: Efficient Thin Film Solar Cells Based on CuInS₂", *Proc. 16th European PVSEC, Glasgow*, **2000**, 1
- [74] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W. Schock, "ZnO/CdS/CuInSe₂ thin - film solar cells with improved performance", *Appl. Phys. Lett.* 62, **1993**, 597
- [75] D. Braunger, D. Hariskos, T. Walter, H.W. Schock. "An 11.4% efficient polycrystalline thin film solar cell based on CuInS₂ with a Cd-free buffer layer", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 40, **1996**, 97
- [76] M.A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A.O. Pudov, J.R. Sites, "ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂ solar cell with 18.6 % efficiency", *3rd World Conf. PEC, Osaka*, **2003**, 570
- [77] R. Klenk, "Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells", *Thin Solid Films* 387, **2001**, 135
- [78] I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk, M.C. Lux-Steiner, "Current transport in CuInS₂:Ga/Cds/Zno - solar cells", *Thin Solid Films* 361-362, **2000**, 458
- [79] R. Klenk, T. Walter, H.W. Schock, D. Cahen, "Physical vapour deposition of CuInX₂ (X=S,Se) thin films - a model for the growth mechanism", *Proc. of POLYSE, Saint Malo*, **1993**, 46
- [80] Fiche toxicologique H₂Se, ICSC 0284, CAS 7783-07-5
- [81] Fiche toxicologique H₂S, ICSC 0165, CAS 7783-06-4

- [82] X. Lu, A. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, "Controlled synthesis of wurtzite CuInS₂ nanocrystals and their side-by-side nanorod assemblies", *Cryst. Eng. Comm.* 13, **2011**, 4039
- [83] JCPDS CuInS₂ powder diffraction file No. 47-1372
- [84] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, A.K. Bhatnagar, F.S. Juang, S.J. Chang, Y.K. Su, "Effect of annealing and g-irradiation on the properties of CuInSe₂ thin films", *Mater. Lett.* 45, **2000**, 251
- [85] X. Sheng, L. Wang, Y. Luo, D. Yang, "Synthesis of hexagonal structured wurtzite and chalcopyrite CuInS₂ via a simple solution routeNanoscale", *Res. Lett.* 6, **2011**, 562
- [86] L.C. Xu , R.Z. Wang , L.M. Liu , Y.P. Chen , X.L. Wei , H. Yan, W.M. Lau, "Wurtzite-type CuInSe₂ for high-performance solar cell absorber: ab initio exploration of the new phase structure", *J. Mater. Chem.* 22, **2012**, 21662
- [87] W.C. Huang, C.H. Tseng, S.H. Chang, H.Y. Tuan, C.C. Chiang, L.M. Lyu, M.H. Huang, "Solvothral Synthesis of Zincblende and Wurtzite CuInS₂ Nanocrystals and Their Photovoltaic Application", *Langmuir* 28, **2012**, 8496
- [88] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, "Piezoelectric nonlinear optic CuGaS₂ and CuInS₂ crystal structure: Sublattice distortion in A^IB^{III}C₂^{VI} and A^{II}B^{IV}C₂^V type chalcopyrites", *J. Chem. Phys.* 59, **1973**, 5415
- [89] J.E. Jaffe, A. Zunger, "Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂", *Phys. Rev. B* 28, **1983**, 5822
- [90] W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, "The Optical Properties of CuInSe₂ thin films", *Thin Solid Films* 48, **1978**, 67
- [91] H.J. Moller, "Semiconductors for Solar Cells", Artech House, **1993**
- [92] S. Merdes, R. Mainz, J. Klaer, A. Meeder, H. Rodriguez-Alvarez, H.W. Schock, M.Ch. Lux-Steiner, R. Klenk, "12.6% efficient CdS/Cu(In,Ga)S₂-based solar cell with an open circuit voltage of 879 mV prepared by a rapid thermal process", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 95, **2011**, 864
- [93] S. Merdes, R. Kaigawa, J. Klaer, R. Klenk, R. Mainz, A. Meeder, N. Papathanasiou, D. Abou-Ras, S. Schmidt, "Increased Open Circuit Voltage in Cu(In,Ga)S₂ Based Solar Cells Prepared by Rapid Thermal Processing of Metal Precursors", *Proc. of 23rd European PVSEC, Valencia*, **2008**, 2588
- [94] S. Siebentritt, "Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells", *Thin Solid Films* 403-404, **2002**, 1
- [95] L. Lawrence, J. Kazmerski, "Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview", *Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 150, **2006**, 105
- [96] B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper, "Room-Temperature Electrical Properties of Ten I-III-VI₂ Semiconductors", *J. Appl. Phys.* 43, **1972**, 2469.
- [97] Y.L. Wu, H.Y. Lin, C.Y. Sun, M.H. Yang, H.L. Hwang, "On the growth of CuInS₂ thin films by three-source evaporation", *Thin Solid Films* 168, **1989**, 113
- [98] A. Rockett, R.W. Birkmire, "CuInSe₂ for photovoltaic applications", *J. Appl. Phys.* 70, **1991**, R81
- [99] G. Massé, E. Rediai, "Radiative recombination and shallow centers in CuInSe₂", *J. Appl. Phys.* 56, **1984**, 1154
- [100] F.A. Kroger, "The Chemsitry of Imperfect Crystals", 2nd Ed, **1974**, Vol. 2
- [101] H.J. Hsu, N.H. Yang, R.S. Tang, T.M. Hsu, H.L. Hwang, "A novel method to grow large CuInS₂ single crystals", *J. Cryst. Growth* 70, **1984**, 427

- [102] JCPDS Cu₂ZnSnS₄ powder diffraction file No. 26-0575
- [103] T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada, “Electronic Structure and Phase Stability of In-free Photovoltaic Semiconductors, Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnSnS₄ by First-principles Calculation”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **2009**, 1165
- [104] S.R. Hall, J.T. Szymanski, J.M. Stewart, “Kesterite, Cu₂(Zn,Fe)SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe,Zn)SnS₄, structurally similar but distinct minerals”, Can. Mineral. **16**, **1978**, 131
- [105] M.D. Regulacio, C. Ye, S.H. Lim, M. Bosman, E. Ye, S. Chen, Q.H. Xu, M.Y. Han, “Colloidal Nanocrystals of Wurtzite-Type Cu(2)ZnSnS(4): Facile Non-injection Synthesis and Formation Mechanism”, Chem. Eur. J. **18**, **2012**, 3127
- [106] X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, “Wurtzite Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: a novel quaternary semiconductor”, Chem. Comm. **47**, **2011**, 3141
- [107] S. Schorr, “The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study”, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells **95**, **2011**, 1482
- [108] K. Ito, T. Nakazawa, “Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films”, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, **1988**, 2094
- [109] S. Chen, J. Yang, X.G. Gong, A. Walsh, S. Wei, “Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄”, Phys. Rev. B **81**, **2010**, 245204
- [110] H. Flammersberger, “Experimental study of Cu₂ZnSnS₄ thin films for solar cells”, Inst. Teknikvetenskaper, Dpt. Engineering Sciences, Examensarbete, **2010**
- [111] T. Kobayashi, K. Jimbo, K. Tsuchida, S. Shinoda, T. Oyanagi, H. Katagiri, “Investigation of Cu₂ZnSnS₄-Based Thin Film Solar Cells Using Abundant Materials”, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, **2005**, 783
- [112] R. Wagner, H.D. Wiemhöfer, “Hall effect and conductivity in thin films of low temperature chalcocite Cu₂S at 20°C as a function of stoichiometry”, J. Phys. Chem. Solids **44**, **1983**, 801
- [113] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang, Y. Xie, “Hexagonal Cu₂SnS₃ with metallic character: Another category of conducting sulfides”, Appl. Phys. Lett. **91**, **2007**, 143104
- [114] R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voss, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H.W. Schock, “The crystallisation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors”, Thin Solid Films **517**, **2009**, 2465
- [115] H. Yoo, J. Kim, “Comparative study of Cu₂ZnSnS₄ film growth”, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells **95**, **2010**, 239
- [116] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, M. Lux-Steiner, “Improved performance of thin film solar cells based on Cu(In,Ga)S₂”, Thin Solid Films **415**, **2002**, 266
- [117] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi, A.M. Hermann “High - efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films”, Appl. Phys. Lett. **65**, **1994**, 198
- [118] S. Zweigart, S.M. Sun, G. Bilger, H.W. Schock, “CuInSe₂ film growth using precursors deposited at low temperature”, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells **41–42**, **1996**, 219
- [119] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, “Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal treatment (RTP)”, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells **67**, **2001**, 159
- [120] H.L. Hwang, C.Y. Sun, C.S. Fang, S.D. Chang, C.H. Cheng, H.M. Yang, H.H. Lin, T. Tuwan-mu, “Growth and process identification of CuInS₂ on GaP by chemical vapor deposition”, J. Cryst. Growth **55**, **1981**, 116

- [121] B. Sagnes, A. Salesses, M.C. Artaud, S. Duchemin, J. Bougnot, G. Bougnot, "MOCVD growth of CuInSe₂: first results", *J. Crystal Growth* 124, **1992**, 620
- [122] J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D.B. Mitzi, D. Lincot, A.N. Tiwari, "Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film photovoltaic absorbers", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18, **2010**, 434
- [123] M. Kaelin, D. Rudmann, A.N. Tiwari, "Low cost processing of CIGS thin film solar cells", *Sol. Energy* 77, **2004**, 749
- [124] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 95, **2011**, 1421
- [125] H. Wang, "Progress in thin film solar cells based on Cu₂ZnSnS₄", *Int. J. Photoenergy*, **2011**, ID 801292
- [126] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai, W.R. Chen, "Formation of CuInSe₂ thin films on flexible substrates by electrodeposition ED technique", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 82, **2004**, 553
- [127] E. Tzvetkova, N. Stratieva, M. Ganchev, I. Tomov, K. Ivanova, K. Kochev, "Preparation and structure of annealed CuInSe₂ electrodeposited films", *Thin Solid Films* 311, **1997**, 101
- [128] G. Maurin, D. Pottier, "Electrodeposition of CuInSe₂ thin-films from aqueous-solution", *J. Electrochem. Soc.* 135, **1988**, C369
- [129] F.J. Pern, J. Goral, R.J. Matson, T.A. Gessert, R. Noufi, "Device quality thin films of CuInSe₂ by one-step electrodeposition process", *Solar Cells* 24, **1988**, 81
- [130] S. Beyhan, S. Suzer, F. Kadirgan, "Complexing agent effect on the stoichiometric ratio of the electrochemically prepared CuInSe₂ thin films", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 91, **2007**, 1922
- [131] A.M. Fernandez, "Optimisation of the electrochemical bath for growing device-quality CuInSe₂ thin films", *Adv. Mater. Opt. Electr.* 8, **1998**, 1
- [132] S. Kuranouchi, T. Nakazawa, "Study of one-step electrodeposition condition for preparation of CuIn(Se,S)₂ thin films", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 50, **1998**, 31
- [133] D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Six-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec, "Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition", *Sol. Energy* 77, **2004**, 725
- [134] B.M. Basol, M. Pinarbasi, S. Aksu, J. Wang, Y. Matus, T. Johnson, Y. Han, M. Narasimham, B. Metin, "Electroplating based technology for roll-to-roll manufacturing", *Proc. 23rd European PVSEC, Valencia*, **2008**, 2137
- [135] R.N. Bhattacharya, D. Cahen, G. Hodes, "Electrodeposition of Cu-In-S layers and their photoelectrochemical characterization", *Sol. Energ. Mat.* 10, **1984**, 41
- [136] G. Hodes, D. Cahen, "Electrodeposition of CuInSe₂ and CuInS₂ films", *Solar Cells* 16, **1986**, 245
- [137] T. Yukawa, K. Kuwabara, K. Koumoto, "Electrodeposition of CuInS₂ from aqueous solution (II) electrodeposition of CuInS₂ film", *Thin Solid Films* 286, **1996**, 151
- [138] S. Nakamura, A. Yamamoto, "Preparation of CuInS₂ films with sufficient sulfur content and excellent morphology by one-step electrodeposition", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 49, **1997**, 415
- [139] A.M. Martinez, A.M. Fernandez, L.G. Arriaga, U. Cano, "Preparation and characterization of Cu-In-S thin films by electrodeposition", *Mater. Chem. Phys.* 95, **2006**, 270
- [140] J.J. Scragg, D.M. Berg, P.J. Dale, "A 3.2% efficient kesterite device from electro-deposited stacked elemental layers", *J. Electroanal. Chem.* 646, **2010**, 52

- [141] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.W. Schock, R. Schurr, A. Holzing, S. Jost, R. Hock, T. Voss, J. Schulze, A. Kirbs, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells from electroplated precursors: novel low-cost perspective", *Thin Solid Films* 517, **2009**, 2511
- [142] S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, H. Deligianni, "A High Efficiency Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell", *Adv. Energy Mater.* 2, **2012**, 253
- [143] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, "Chemical deposition and characterization of copper indium diselenide (CISe) thin films", *Appl. Surf. Sci.* 245, **2005**, 328
- [144] G.T. Pan, M.H. Lai, R.C. Juang, T.W. Chung, T.C.K. Yang, "The preparation and characterization of Ga-doped CuInS₂ films with chemical bath deposition", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 94, **2010**, 1790
- [145] F. Cui, L. Wang, X. Chen, X. Sheng, D. Yang, Y. Sun, "Effect of heat treatment on the property of CuInS₂ thin film prepared by chemical bath deposition", *6th Int. Conf. Thin Film Phys. Appl. SPIE Proc.*, **2008**, 69841A
- [146] M. Dhanam, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan, M.D. Kannan, "Preparation and study of structural and optical properties of chemical bath deposited copper indium diselenide thin films", *Phys. Status Solidi A* 191, **2002**, 149
- [147] Y. Shi, Z. Jin, C. Li, H. An, J. Qiu, "Effect of [Cu]/[In] ratio on properties of CuInS₂ thin films prepared by successive ionic layer absorption and reaction method", *Appl. Surf. Sci.* 252, **2006**, 3737
- [148] J. Yang, Z. Jin, T. Liu, C. Li, Y. Shi, "An investigation into effect of cationic precursor solutions on formation of CuInSe₂ thin films by SILAR method", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 92, **2008**, 621
- [149] J. Qiu, Z. Jin, J. Qian, Y. Shi, W. Wu, "ILGAR CuInS₂ films from various preparation conditions", *Mater. Lett.* 59, **2005**, 2735
- [150] J. Qiu, Z. Jin, W.B. Wu, L.X. Xiao, "Characterization of CuInS₂ thin films prepared by ion layer gas reaction method", *Thin Solid Films* 510, **2006**, 1
- [151] C.H. Fischer, H.J. Muffler, M. Bar, T. Kropp, A. Schonmann, S. Fiechter, G. Barbar, M.C. Lux-Steiner, "Spray-Ion Layer Gas Reaction (ILGAR) Novel Low-Cost Process for the Deposition of Chalcopyrite Layers up to the Micrometer Range for Photovoltaic Applications", *J. Phys. Chem. B* 107, **2003**, 7516
- [152] A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron, B.P. Tran, K. Pangan-Okimoto, S.F. Bent, "Aqueous bath process for deposition of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic absorbers", *Thin Solid Films* 519, **2011**, 2488
- [153] S.S. Mali, P.S. Shinde, C.A. Betty, P.N. Bhosale, Y.W. Oh, P.S. Patil, "Synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films by SILAR method", *J. Phys. Chem. Solids* 73, **2012**, 735
- [154] N.M. Shinde, D.P. Dubal, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande, J.H. Kim, J.H. Moon, "Room temperature novel chemical synthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) absorbing layer for photovoltaic application", *Mater. Res. Bull.* 47, **2012**, 302
- [155] Z. Su, C. Yan, K. Sun, Z. Han, F. Liu, J. Liu, Y. Lai, J. Li, Y. Liu, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurizing stacked precursor thin films via successive ionic layer adsorption and reaction method", *Appl. Surf. Sci.* 258, **2012**, 7678
- [156] D. Perednis, L.J. Gaukler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis", *J. Electroceram.* 14, **2005**, 103
- [157] B. Pamplin, R.S. Feigelson, "Spray pyrolysis of CuInSe₂ and related ternary semiconducting compounds", *Thin Solid Films* 60, **1979**, 141
- [158] C.R. Abernathy, C.W. Bates Jr., A.A. Anani, B. Haba, G. Smestad, "Production of single phase chalcopyrite CuInSe₂ by spray pyrolysis", *Appl. Phys. Lett.* 45, **1984**, 890
- [159] C.W. Bates Jr., M. Uekita, K.F. Nelson, C.R. Abernathy, J.B. Mooney, "Effect of pH on the production of chalcopyrite CuInSe₂ prepared by spray pyrolysis", *Appl. Phys. Lett.* 43, **1983**, 851

- [160] M. Gorska, R. Beaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler, J. Beall, "Spray pyrolysis of CuInSe₂ thin films", Sol. Energ. Mater. 2, **1980**, 343
- [161] M.S. Tomar, F.J. Garcia, "A ZnO/p-CuInSe₂ thin film solar cell prepared entirely by spray pyrolysis", Thin Solid Films 90, **1982**, 419
- [162] S. Duchemin, J. Bougnot, A. El Ghzal, K. Belghit, W. Palz, G.T. Wrixon, P. Helm, "Studies on the improvement of sprayed CdS-CuInSe₂ solar cells", Proc. 9th European PVSEC, Freiburg, **1989**, 476
- [163] M.E. Beck, M. Cocivera, "Thin-film copper indium diselenide prepared by selenization indium oxide formed by spray pyrolysis", Thin Solid Films 272, **1996**, 71
- [164] S. Weng, M. Cocivera, "Preparation of copper indium diselenide by selenization of copper indium oxide", J. Appl. Phys. 74, **1993**, 1
- [165] K.T.R. Reddy, R.W. Miles, "Surface characterization of sprayed CuGa_xIn_{1-x}Se₂ layers", J. Mater. Sci-Mater. El. 14, **2003**, 529
- [166] A.N. Tiwari, D.K. Pandya, K.L. Chopra, "Electrical and optical properties of single-phase CuInS₂ films prepared using spray pyrolysis", Thin Solid Films 130, **1985**, 217
- [167] M. Ortega-Lopez, A. Morales-Acevedo, "Characterization of CuInS₂ thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films 330, **1998**, 96
- [168] M. Krunks, O. Kijatkina, H. Rebane, I. Oja, V. Mikli, A. Mere, "Composition of CuInS₂ thin films prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films 403, **2002**, 71
- [169] A. Katerski, A. Mere, V. Kazlauskienė, J. Miskinis, A. Saar, L. Matisen, A. Kikas, M. Krunks, "Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films", Thin Solid Films 516, **2008**, 7110
- [170] I. Ojaa, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunks, A. Mere, J. Raudoja, A. Goossens, "Crystal quality studies of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films 480-481, **2005**, 82
- [171] M. Krunks, O. Bijakina, V. Mikli, H. Rebane, T. Varema, M. Altosaar, E. Mellikov, "Sprayed CuInS₂ thin films for solar cells: The effect of solution composition and post-deposition treatments", Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 69, **2001**, 93
- [172] M. Krunks, A. Mere, A. Katerski, V. Mikli, J. Krustok, "Characterization of sprayed CuInS₂ films annealed in hydrogen sulfide atmosphere", Thin Solid Films 511-512, **2006**, 434
- [173] E. Kärber, A. Katerski, I.O. Acik, V. Mikli, A. Mere, M. Krunks, "Effect of H₂S treatment on properties of CuInS₂ thin films deposited by chemical spray pyrolysis at low temperature", Thin Solid Films 519, **2011**, 7180
- [174] S. Marsillac, M.C. Zouaghi, J.C. Bernede, T.B. Nasrallah, S. Belgacem, "Evolution of the properties of spray deposited CuInS₂ thin films with post-annealing treatment", Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. 76, **2003**, 125
- [175] T. Ryo, D.C. Nguyen, M. Nakagiri, N. Toyoda, H. Matsuyoshi, S. Ito, "Characterization of superstrate type CuInS₂ solar cells deposited by spray pyrolysis method", Thin Solid Films 519, **2011**, 7184
- [176] T.T. John, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, "Modification in cell structure for better performance of spray pyrolysed CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell", Appl. Phys. A 82, **2006**, 703
- [177] T.T. John, M. Mathew, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, "CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency", Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. 89, **2005**, 27
- [178] A. Goossens, J. Hofhuis, "Spray deposited CuInS₂ solar cells", Nanotechnology 19, **2008**, 424018
- [179] N. Nakayama, K. Ito, "Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄", Appl. Surf. Sci. 92, **1996**, 171

- [180] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, "Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Thin Solid Films* 515, **2007**, 5949
- [181] V.G. Rajeshmon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Sanjeeviraja, T. Abe, Y. Kashiwaba, "Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films" *Sol. Energy* 85, **2011**, 249
- [182] Y.B.K. Kumar, G.S. Babu, P.U. Bhaskar, V.S. Raja, "Preparation and characterization of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 93, **2009**, 1230
- [183] Y.B.K. Kumar, G.S. Babu, P.U. Bhaskar, V.S. Raja, "Effect of starting-solution pH on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis", *Phys. Status Solidi A* 206, **2009**, 1525.
- [184] Y.B.K. Kumar, P.U. Bhaskar, G.S. Babu, V.S. Raja, "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by spray pyrolysis", *Phys. Status Solidi A* 207, **2010**, 149
- [185] E. Lee, J.W. Cho, J. Kim, J. Yun, J.H. Kim, B.K. Min, "Synthesis of CIGS powders: Transition from binary to quaternary crystalline structure", *J. Alloy. Compd.* 506, **2010**, 969
- [186] P. Guha, D. Das, A.B. Maity, D. Ganguli, S. Chaudhuri, "Synthesis of CuInS_2 by chemical route: optical characterization", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* 80, **2003**, 115
- [187] J.W. Park, Y.W. Choi, E. Lee, O.S. Joo, S. Yoon, B.K. Min, "Synthesis of CIGS absorber layers via a paste coating", *J. Cryst. Growth* 311, **2009**, 2621
- [188] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, A.N. Tiwari, "Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization", *Thin Solid Films* 480-481, **2005**, 486
- [189] Q. Chen, S. Cheng, S. Zhuang, X. Dou, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell prepared entirely by non-vacuum processes", *Thin Solid Films* 520, **2012**, 6256
- [190] H. Matsumoto, K. Kuribayashi, H. Uda, Y. Komatsu, A. Nakano, S. Ikegami, "Screen-printed CdS/CdTe solar cell of 12.8% efficiency for an active area of 0.78cm^2 ", *Solar Cells* 11, **1984**, 367
- [191] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, T. Meyer, H. Zogg, A.N. Tiwaria, "CIS and CIGS layers from selenized nanoparticle precursors", *Thin Solid Films* 431-432, **2003**, 58
- [192] Q. Guo, S.J. Kim, M. Kar, W.N. Shafarman, R.W. Birkmire, E.A. Stach, R. Agrawal, H.W. Hillhouse, "Development of CuInSe_2 nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells", *Nanoletters* 8, **2008**, 2982
- [193] T. Wada, Y. Matsuo, S. Nomura, Y. Nakamura, A. Miyamura, Y. Chiba, A. Yamada, M. Konagai, "Fabrication of Cu(In,Ga)Se_2 thin films by a combination of mechanochemical and screen-printing/sintering process", *Phys. Status Solidi A* 203, **2006**, 2593
- [194] D.L. Schulz, C.J. Curtis, R.A. Flitton, H. Wiesner, J. Keane, R.J. Matson, Kim M. Jones, P.A. Parilla, R. Noufi, D.S. Ginley, "Cu-In-Ga-Se Nanoparticle Colloids as Spray Deposition Precursors for Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cell Materials", *J. Electron. Mater.* 27, **1998**, 433
- [195] S. Yoon, T. Yoon, K.S. Lee, S. Yoon, J.M. Ha, S. Choe, "Nanoparticle-based approach for the formation of CIS solar cells", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 93, **2009**, 783
- [196] G. Norsworthy, C.R. Leidholm, A. Halani, V.K. Kapur, R. Roe, B.M. Basol, R. Matson, "CIS film growth by metallic ink coating and selenization", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 60, **2000**, 127
- [197] C. Eberspacher, K. Pauls, J. Serra, "Non-vacuum processing of CIGS solar cells", *Proc. 29th IEEE PVSC*, New Orleans, **2002**, 684
- [198] V.K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O.I. Asensio, "Non-vacuum processing of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks", *Thin Solid Films* 431-432, **2003**, 53

- [199] J. van Duren, D. Jackrel, F. Jacob, C. Leidholm, A. Pudov, M. Robinson, Y. Roussillon, "The next generation in thin film photovoltaic process technology", Proc. 17th Int. Photovoltaic PVSEC, Fukuoka, **2007**
- [200] M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J.P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P.F. Barbara, B.A. Korgel, "Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) Nanocrystal "Inks" for Printable Photovoltaics", J. Am. Chem. Soc. 130, **2008**, 16770
- [201] F. Bensebaa, C. Durand, A. Aouadou, L. Scoles, X. Du, D. Wang, Y. Le Page, "A new green synthesis method of CuInS₂ and CuInSe₂ nanoparticles and their integration into thin films", J. Nanopart. Res. 12, **2010**, 1897
- [202] G. Chen, L. Wang, X. Sheng, H. Liu, X. Pi, D. Yang, "Chemical synthesis of Cu(In) metal inks to prepare CuInS₂ thin films and solar cells", J. Alloy. Compd. 507, **2010**, 317
- [203] C. Steinhagen, M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo, B.A. Korgel, "Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals for use in low-cost photovoltaics", J. Am. Chem. Soc. 131, **2009**, 12554
- [204] Q. Guo, H.W. Hillhouse, R. Agrawal, "Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystal ink and its use for solar cells", J. Am. Chem. Soc. 131, **2009**, 11672
- [205] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, "Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ screen printed layers for solar cells", Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 94, **2010**, 2042
- [206] W. Liu, D.B. Mitzi, S.J. Chey, A. Kellock, "CuIn(Se,S)₂ absorbers processed using a hydrazine-based solution approach", Proc. Materials Research Society Symposium, **2009**, 1123
- [207] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, A.G. Schrott, "A high-efficiency solution-deposited thin-film photovoltaic device", Adv. Mater. 20, **2008**, 3657
- [208] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, L. Gignac, A.G. Schrott, "Hydrazine-based deposition route for device-quality CIGS films", Thin Solid Films, 517, **2009**, 2158
- [209] W. Liu, D.B. Mitzi, M. Yuan, A.J. Kellock, S.J. Chey, O. Gunawan, "12% efficiency CuIn(Se,S)₂ photovoltaic device prepared using a hydrazine solution process", Chem. Mater. 22, **2010**, 1010
- [210] D.B. Mitzi, M. Copel, S.J. Chey, "Low-voltage transistor employing a high-mobility spin-coated chalcogenide semiconductor", Adv. Mater. 17, **2005**, 1285
- [211] T. Todorov, O. Gunawan, S.J. Chey, T.G. de Monsabert, A. Prabhakar, D.B. Mitzi, "Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells", Thin Solid Films 519, **2011**, 7378
- [212] Y. Chena, X. He, X. Zhao, M. Song, X. Gu, "Preparation and characterization of copper indium disulfide films by facile chemical method", Mat. Sci. Eng. B 139, **2007**, 88
- [213] T.K. Chaudhuri, D. Tiwari, "Earth-abundant non-toxic Cu₂ZnSnS₄ thin films by direct liquid coating from metal-thiourea precursor solution", Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 101, **2012**, 46
- [214] A. Fischereder, T. Rath, W. Haas, H. Amenitsch, J. Albering, D. Meischler, S. Larissegger, M. Edler, R. Saf, F. Hofer, G. Trimmel, "Investigation of Cu₂ZnSnS₄ formation from metal salts and thioacetamide", Chem. Mater. 22, **2010**, 3399
- [215] T. Todorov, E. Cordoncillo, J.F. Sanchez-Royo, J. Carda, P. Escribano, "CuInS₂ Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method", Chem. Mater. 18, **2006**, 3145
- [216] T. Todorov, L. Oliveira, J. Carda, P. Escribano, "Influence of treatment conditions on chalcopyrite films deposited at atmospheric pressure", Phys. Status Solidi C 5, **2008**, 3437
- [217] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, "CIGSS films prepared by sol-gel route", Thin Solid Films 517, **2009**, 2272

- [218] S.Y. Lee, B.O. Park, "CuInS₂ thin films deposited by sol-gel spin-coating method", *Thin Solid Films* 516, **2008**, 3862
- [219] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 91, **2007**, 1199
- [220] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, "Optical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol-Gel and Sulfurization Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, **2008**, 596
- [221] K. Tanaka, N. Moritake, M. Oonuki, H. Uchiki, "Pre-Annealing of Precursors of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol-Gel Sulfurizing Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, **2008**, 598
- [222] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 93, **2009**, 583
- [223] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, H. Uchiki, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells under non-vacuum condition", *Phys. Status Solidi C* 6, **2009**, 1233
- [224] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, "Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell efficiency", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95, **2011**, 838
- [225] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Nakano, Y. Fukui, H. Uchiki, "H₂S Concentration Dependence of Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Film, Prepared under Non vacuum Condition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, **2011**, 05FB09
- [226] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Fukui, H. Uchiki, "Influence of H₂S concentration on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cells prepared by sol-gel sulfurization", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95, **2011**, 2855
- [227] G.M. Ilari, C.M. Fella, C. Ziegler, A.R. Uhl, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, "Cu₂ZnSnSe₄ solar cell absorbers spin-coated from amine-containing ether solutions", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 104, **2012**, 125
- [228] J.J. Ebelmen, "Annales de Chimie et de Physique", Ser. 3, Bd. 57, **1846**, 319
- [229] W. Geffcken, E. Berger, "Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser", *Deutsches Reichspatent* 736 411, **1939**
- [230] C.B. Hurd, "Theories for the Mechanism of the Setting of Silicic Acid Gels", *Chem. Rev.* 22, **1938**, 403
- [231] H. Schröder, "Physics of Thin Films", Academic Press : New York - London 5, **1969**, 87
- [232] H. Dislich, P. Hinz, R. Kaufman, "Process for the manufacture of multi-component substances", U.S. Patent 3.759.683, **1973**
- [233] L. Levene, I.M. Thomas, "Process of converting metallorganic compounds and high purity products obtained therefrom", U.S. Patent 3.640.093, **1972**
- [234] R. Roy, "Gel Route to Homogeneous Glass Preparation", *J. Am. Ceram. Soc.* 52, **1969**, 344
- [235] K. Kamiya, S. Sakka, "Glasses from metal alcoholates", *Res. Rep. Fat. Eng. Mie Univ.* 2, **1977**, 87
- [236] M. Mishima, Y. Yamamoto, S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, "Method of producing glass from metal alkoxide solution", U.S. Patent 4.397.666, **1983**
- [237] H. El Hamzaoui, Y. Ouerdane, L. Bigot, G. Bouwmans, B. Capoen, A. Boukenter, S. Girard, M. Bouazaoui, "Sol-gel derived ionic copper-doped microstructured optical fiber: a potential selective ultraviolet radiation dosimeter", *Opt. Express* 20, **2012**, 29751
- [238] I. Razdobreev, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, V.B. Arion, "Photoluminescence of sol-gel silica fiber preform doped with Bismuth-containing heterotrinary complex", *Opt. Mat. Express* 2, **2012**, 205

- [239] B.E. Yoldas, "Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds", *J. Mater. Sci.* 12, **1977**, 1203
- [240] M. Yamane, A. Shinji, T. Sakaino, "Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass", *J. Mater. Sci.* 13, **1978**, 865
- [241] J.I. Zink, B.S. Dunn, "Photonic materials by the sol-gel process", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99, **1991**, 878
- [242] O.S. Wolfbeis, R. Reisfeld, I. Oehme, "Sol-gels and chemical sensors", *Struct. Bond.* 85, **1996**, 51
- [243] D. Avnir, S. Braun, O. Lev, M. Ottolenghi, "Enzymes and other proteins entrapped in sol-gel materials", *Chem. Mater.* 6, **1994**, 1605
- [244] J. Livage, T. Coradin, C. Roux, "Encapsulation of biomolecules in silica gels", *J. Phys. Condens. Matter* 13, **2001**, R673
- [245] S. Fennouh, S. Guyon, C. Jourdat, J. Livage, C. Roux, "Encapsulation of bacteria in silica gels", *C.R. Acad. Sci. IIC* 2, **1999**, 625
- [246] B. Hock, A. Dankwardt, K. Kramer, A. Marx, "Immunochemical techniques: Antibody production for pesticide analysis, A review", *Anal. Chim. Acta* 311, **1995**, 393
- [247] L.C. Klein, "Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes, 4. Thin film from the sol-gel process", *H. Dislich*, **1988**, 50
- [248] S. Sakka, "Ch.1 The Outline of Applications of the Sol-Gel Method, Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing Characterization and Applications, Vol.III Applications of Sol-Gel Technology", S. Sakka, **2005**, 3
- [249] P. Belleville, "Functional coatings : The sol-gel approach", *C. R. Chimie* 13, **2010**, 97
- [250] R. Reisfeld, "Spectroscopy and application of molecules in glasses", *J. Non-Cryst. Sol.* 121, **1990**, 254
- [251] Y. Akamatsu, K. Makita, H. Inaba, "Large size recyclable colored glass plates prepared from organic colorant dispersed silica sols by the dipping method", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19, **2000**, 387
- [252] K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane, B. Dunn, "Photostability of the laser dye DCM in various inorganic-organic host", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 4, **1995**, 67
- [253] M.A. Sainz, A. Duran, J.M.F. Navara, "UV highly absorbent and coatings with CeO₂ and TiO₂", *J. Non-Cryst. Solids* 121, **1990**, 315
- [254] N.J. Arfsten, R. Kaufmann, H. Dislich, "Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites", L.L. Hench, D.R. Ulrich, **1984**, 189
- [255] K. Abe, Y. Sanada, T. Morimoto, "Antireflective coatings for CRTs by sol-gel process", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26, **2003**, 709
- [256] S.P.S. Badwal, "Stability of solid oxide fuel cell components", *Solid State Ion.* 143, **2001**, 39
- [257] I. Maurin, P. Barboux, Y. Lassailly, J.P. Boilot, "La(Sr,Pb)MnO₃ thin films through solution techniques", *Chem. Mater.* 10, **1998**, 1727
- [258] T. Watanabe, S. Fukayama, M. Miyauchi, A. Fujishima, K. Hashimoto, "Photocatalytic activity and photo-induced wettability conversion of TiO₂ thin film prepared by sol-gel process on a soda-lime glass", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19, **2000**, 71
- [259] T. Ogasawara, L.C. Klein, "Sol-gel electrolytes in lithium batteries", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2, **1994**, 611

- [260] M. Grätzel, "Sol-gel processed TiO₂ films for photovoltaic applications", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 22, **2001**, 7
- [261] M. Hocevar, U.O. Krasovec, M. Berginc, G. Dravic, N. Hauptman, M. Topic, "Development of TiO₂ pastes modified with Pechini sol-gel method for high efficiency dye-sensitized solar cell", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 48, **2008**, 156
- [262] T. Furusaki, J. Takahashi, K. Kodaira, "Preparation of ITO thin films by sol-gel method", *J. Ceram. Soc. Japan* 102, **1994**, 200
- [263] T.F. Stoica, V.S. Teodorescu, M.G. Blanchin, T.A. Stoica, M. Gartner, M. Losurdo, M. Zaharescu, "Morphology, structure and optical properties of sol-gel ITO thin films", *Mater. Sci. Eng. B* 101, **2003**, 222
- [264] Z.N. Ng, K.Y. Chan, T. Tohsophon, "Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol-gel technique", *Appl. Surf. Sci.* 258, **2012**, 9604
- [265] M. Kakihana, "Invited Review "Sol-gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 6, **1996**, 7
- [266] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", U.S. Patent, 3,330,697, **1967**
- [267] V. Petrykin, M. Kakihana, "Ch.4 Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors, Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing Characterization and Applications, Vol.I Sol-Gel Processing", S. Sakka, **2005**, 77
- [268] K. Nishio, T. Tsuchiya, "Ch.3 Sol-Gel Processing of Thin Films with Metal Salts, Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing Characterization and Applications, Vol.I Sol-Gel Processing", S. Sakka, Kluwer Academic Publishers, **2005**, 59
- [269] P.D. Spagnol, J.A. Varela, M.A.Z. Bertochi, B.D. Stojanovic, S.M. Tebcherani, "Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ thin films", *Thin Solid Films* 410, **2002**, 177
- [270] T.M. Chen, Y.H. Hu, "Polymeric precursors for the preparation of Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr₂Ca₂Cu₃O_x", *J. Solid State Chem* 97, **1992**, 124
- [271] Y. Yuan, X. Zhang, L. Liu, X. Jiang, J. Lv, Z. Liu, Z. Zou, "Synthesis and photocatalytic characterization of a new photocatalyst BaZrO₃", *Int. J. Hydrogen Energ.* 33, **2008**, 5941
- [272] Y.L. Chai, D.T. Ray, G.J. Chen, Y.H. Chang, "Synthesis of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-δ} thin films for high sensitivity CO sensing material using the Pechini process", *J. Alloy. Compd.* 333, **2002**, 147
- [273] P. Lenormand, M. Rieu, R.F. Cienfuegos, A. Julbe, S. Castillo, F. Ansart, "Potentialities of the sol-gel route to develop cathode and electrolyte thick layers: Application to SOFC systems", *Surf. Coat. Technol.* 203, **2008**, 901
- [274] J. Lin, M. Yu, C. Lin, X. Liu, "Multiform Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol-Gel Process : Synthesis and Characteristics", *J. Phys. Chem. C* 111, **2007**, 5835
- [275] A.V. Rosario, E.C. Pereira, "Optimisation of the electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films produced by sol-gel route using factorial design", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 71, **2002**, 41
- [276] J.H. Choy, J.S. Yoo, J.C. Park, S.G. Kang, W. Kim, S.G. Kang, "Citrate sol-gel route to high T_c superconducting Y-Ba-Cu-O fiber", *Physica C* 185-189, **1991**, 511
- [277] W.T. Lio, J.F. Lee, J.M. Vau, "X-ray absorption spectroscopic study of barium ferrite thin films synthesized by sol-gel method", *Mater. Chem. Phys.* 69, **2001**, 89
- [278] S.R. Ramanan, "Dip coated ITO thin-films through sol-gel process using metal salts", *Thin Solid Films* 389, **2001**, 207

- [279] T. Kodaira, K. Nishio, I. Yamaguchi, S. Suzuki, K. Tsukada, T. Tsuchiya, "Synthesis and properties of highly conductive thin films as buffer layer from sol-gel process", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 26, **2003**, 1049
- [280] R.F. Silva, M.E.D. Zaniquelli, "Morphology of nanometric size particulate aluminium-doped zinc oxide films", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 198-200, **2002**, 551
- [281] K. Nishio, T. Sei, T. Tsuchiya, "Preparation and electrical properties of ITO thin films by dip-coating process", *J. Mater. Sci. Tech.* 31, **1996**, 1761
- [282] W. Weng, J. Yang, Z. Ding, "The sol-gel process of the yttrium complex from yttrium acetate", *J. Non-Cryst. Solids.* 169, **1994**, 177
- [283] T. Schuler, M.A. Aegerter, "Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO: Al coatings". *Thin Solid Films* 351, **1999**, 125
- [284] N. Viart, M.R. Plouet, D. Muller, G. Pourtoy, "Synthesis and characterization of Co/ZnO nanocomposites: towards new perspectives offered by metal/piezoelectric composite materials", *Thin Solid Films* 437, **2002**, 1



Chapitre II

Synthèse et Etude des Sols



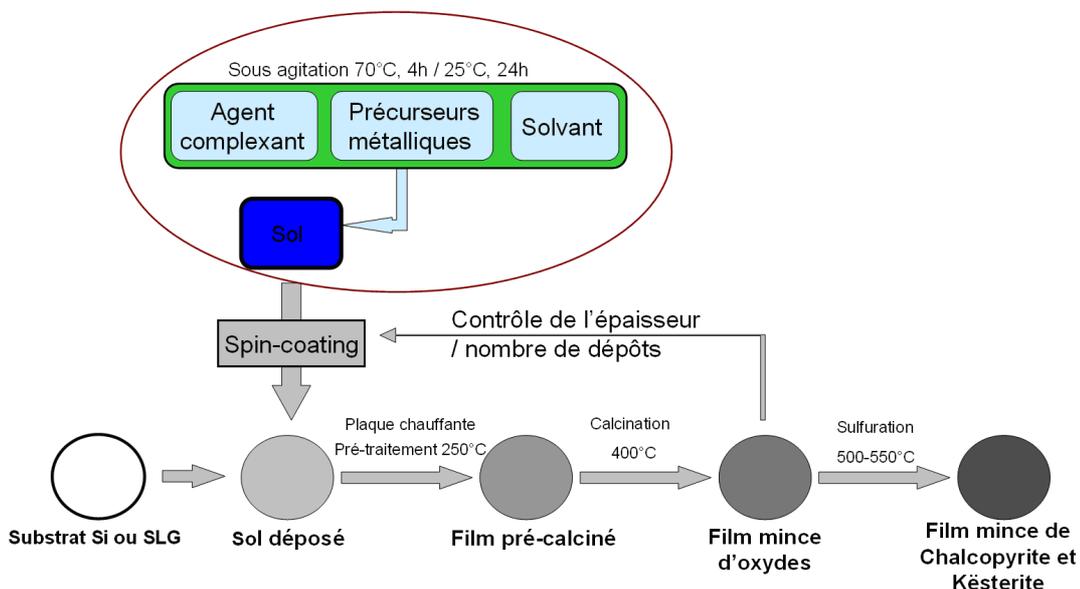
Sommaire Chapitre II

II.1 Introduction.....	p. 105
II.2 Elaboration des sols.....	pp. 106-118
II.2.1 Sols pour la synthèse de CuInS_2 et $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$.....	p. 106
II.2.1.1 Sols à base de cuivre et d'indium.....	p. 106
II.2.1.1.1 Etude de la composition des sols de Cu-In.....	p. 106
II.2.1.1.2 Etude du précipité formé lors de la synthèse des sols de Cu-In.....	p. 108
II.2.1.2 Incorporation du gallium dans les sols de Cu-In.....	p. 109
II.2.1.2.1 Etude de la composition des sols de Cu-In-Ga.....	p. 109
II.2.1.2.2 Etude du précipité formé lors de la synthèse des sols de Cu-In-Ga.....	p. 110
II.2.1.3 Etude de la nature de l'agent complexant.....	p. 112
II.2.2 Sols pour la synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.....	p. 112
II.2.2.1 Adaptation des rapports molaires.....	p. 113
II.2.2.2 Choix des précurseurs.....	p. 114
II.2.2.3 Essais de divers complexants.....	p. 116
II.2.2.3.1 Utilisation de la DEA et de la TEA.....	p. 116
II.2.2.3.2 Utilisation d'un agent complexant original : la Trizma.....	p. 117
II.2.2.4 Présentation des sols de Cu-Zn-Sn utilisés pour la réalisation de films minces.....	p. 118
II.3 Etude des mécanismes de gélification par FTIR.....	pp. 119-123
II.3.1 Analyse FTIR des sols de Cu-In et de Cu-In-Ga.....	p. 119
II.3.2 Analyse FTIR des sols de Cu-Zn-Sn.....	p. 121
II.3.3 Discussion des résultats.....	p. 123
II.4 Etude des sols pour l'élaboration de films minces..	pp. 124-130
II.4.1 Viscosité des sols.....	p. 124
II.4.1.1 Description du viscosimètre.....	p. 124
II.4.1.2 Viscosité cinématique des sols.....	p. 125
II.4.1.3 Modification de la viscosité.....	p. 126
II.4.2 Décomposition thermique des sols.....	p. 127
II.4.2.1 Analyse thermique des sols de Cu-In.....	p. 128
II.4.2.2 Analyse thermique des sols de Cu-Zn-Sn.....	p. 129
II.5 Conclusion.....	p. 131
II.6 Bibliographie.....	pp. 132-133

II.1 Introduction

L'élaboration de ces sols est la première étape pour la réalisation des films minces de CuInS_2 , Cu(In,Ga)S_2 , et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Ce chapitre traite de la synthèse et de l'étude de ces sols de Cu-In, Cu-In-Ga, et Cu-Zn-Sn. Ils sont composés de trois principaux constituants : les précurseurs métalliques, le solvant, et un agent complexant.

Tout d'abord, une première partie présentera les différentes synthèses développées pour la formation des sols. Une seconde partie sera ensuite dédiée à l'étude des mécanismes de gélification par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR). Enfin, une troisième partie présentera une étude des sols par viscosimétrie et par Analyse Thermo-Différentielle et Thermo-Gravimétrique (ATD-ATG) en vue de la réalisation de films minces d'oxydes.



II.2 Elaboration des sols

Le protocole expérimental général de la synthèse des sols est détaillé en **Annexe 1** p.297. Ce protocole s'inspire des travaux du groupe de T. Todorov *et al.* [1-3] qui utilisent cette méthode pour former des films minces de chalcopyrites. Cette partie décrira tout d'abord la synthèse des sols de Cu-In, et de Cu-In-Ga, destinés à la réalisation des films de CuInS_2 , et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$. La synthèse des sols de Cu-Zn-Sn, utilisés pour la réalisation de films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, sera présentée dans un second temps.

II.2.1 Sols pour la synthèse de CuInS_2 et $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$

II.2.1.1 Sols à base de cuivre et d'indium

II.2.1.1.1 Etude de la composition des sols de Cu-In

Les sols de Cu-In (à base de cuivre et d'indium) ont été synthétisés à partir de l'acétate de cuivre (II) monohydraté (**Cu ac.**) (Aldrich, $\geq 99\%$), et d'acétate d'indium (III) (**In ac.**) (Aldrich, 99.99%) (**figures II-1 a.** et **b.**). Cette synthèse est proche de celle employée par T. Todorov *et al.* [1]. Plusieurs bases organiques aminées, composées de 1 à 3 fonctions alcools, ont été utilisées comme agent complexant : le 2-aminoéthanol ou monoéthanolamine (**MEA**) (Aldrich, $\geq 99\%$), le 2-(2-hydroxyéthylamino)éthanol ou diéthanolamine (**DEA**) (Aldrich, $\geq 99\%$), et le 2,2',2-nitrilotriéthanol ou triéthanolamine (**TEA**) (Aldrich, $\geq 99\%$) (**figures II-2 a., b., et c.**). Un mélange d'éthanol (Aldrich, $\geq 99.8\%$) et d'eau déionisée (MilliQ) est utilisé comme solvant. L'ajout de H_2O a pour rôle de faciliter la solubilisation des précurseurs dans l'éthanol.

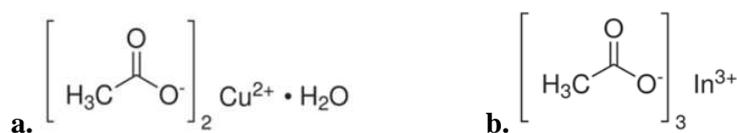


Figure II-1 : Précurseurs métalliques **a.** acétate de cuivre (II) monohydraté, **b.** acétate d'indium (III)

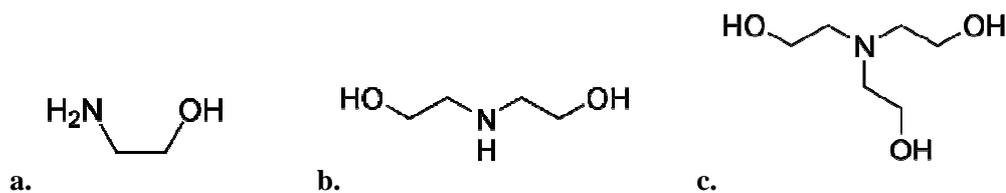


Figure II-2 : Complexants aminés **a.** monoéthanolamine (MEA), **b.** diéthanolamine (DEA), **c.** triéthanolamine (TEA)

Les rapports molaires ainsi que les quantités de matière utilisées sont présentés dans le **tableau II-1**. Le volume de solvant "EtOH/H₂O" est de 2.2mL/0.2mL, et les volumes de complexant (MEA, DEA et TEA) ont été calculés à partir de ces rapports molaires. Les données utilisées pour effectuer ces calculs (masses molaires, densités) sont réunies en **Annexe 2** p.298. Le **tableau II-2** compare les rapports molaires utilisés avec les rapports molaires des divers travaux de T. Todorov *et al.*. Afin de faciliter la comparaison entre les synthèses des différents sols, ce tableau réunit également deux concentrations molaires : la concentration molaire totale en ions métalliques et la concentration molaire en complexant, C_{met.} et C_{comp.}. Ces concentrations sont calculées par rapport au volume de solvant initial (EtOH/H₂O ou EtOH seul).

	Cu ac.	In ac.	MEA / DEA / TEA	H ₂ O	EtOH
rapport molaire utilisé	1	1	5	8	27
quantité de matière (mmol)	1,388	1,388	6,939	11,102	37,469

Tableau II-1 : Rapport molaire et quantité de matière pour le sol de cuivre et d'indium

		sol synthétisé	références (Todorov <i>et al.</i>)			
			[1]	[2]	[3]	
rapport molaire	Cu/In	1	1	1,8	1,7	0,92
	Cu ac.	1	1	1,199	1,132	0,613
	In ac.	1	1	0,666	0,666	0,666
	MEA		/	/	/	/
	DEA	5	/	/	3	3
	TEA		5	3	/	/
	H ₂ O	8	4	/	/	/
EtOH	27	26	26	26	26	
	C _{met.} (mol/L)	1,16	1,26	1,23	1,18	0,84
	C _{comp.} (mol/L)	2,91	3,14	1,98	1,98	1,98

Tableau II-2 : Comparaison entre le sol synthétisé dans ce travail et ceux élaborés selon les travaux du groupe de recherche de T. Todorov *et al.*

Les sols synthétisés selon les études publiées par T. Todorov *et al.* [2, 3] présentent des rapports Cu/In différents (riche ou pauvre en cuivre). Les sols formés dans le cadre de cette thèse, possèdent un rapport Cu/In = 1 constant afin de former un composé proche de la stœchiométrie : CuInS₂. Des tests analogues à ceux réalisés dans les travaux précités [2, 3], avec un rapport molaire plus faible en complexant et sans ajout de H₂O, ont également été effectués mais se sont révélés infructueux en raison de problèmes de solubilisation. En revanche, un rapport molaire H₂O/EtOH de 8/27 a conduit à une totale solubilisation des précurseurs métalliques, quelle que soit la nature du complexant utilisé. Les rapports molaires

des sols synthétisés ont ainsi été adaptés à partir des travaux publiés afin d'améliorer la solubilisation des précurseurs, tout en gardant des concentrations élevées en ions métalliques de 1.16 mol/L. Des sols de Cu-In ont donc pu être synthétisés à partir de trois complexants : MEA, DEA, et TEA (**figure II-3**), contrairement aux travaux antérieurs dans lesquels seule la DEA ou la TEA étaient employées [1-3].

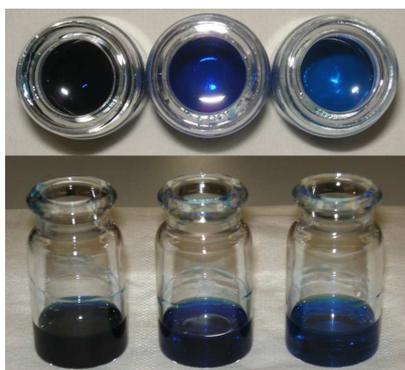


Figure II-3 : Sols Cu-In élaborés à base (de gauche à droite) de MEA, DEA, et TEA

II.2.1.1.2 Etude du précipité formé au cours de la synthèse des sols de Cu-In

En fin de synthèse, on observe un précipité au fond du ballon (quel que soit le complexant utilisé). La quantité du précipité reste très faible (inférieur à 10 mg pour environ 10 synthèses) et ne semble pas affecter la composition finale comme nous le verrons par la suite avec les analyses élémentaires. Le précipité est lavé plusieurs fois à l'éthanol puis séché à l'étuve à 50°C. Ce précipité blanc a été analysé par Diffraction de Rayons X (DRX) et identifié comme étant de l'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ (**figure II-4**).

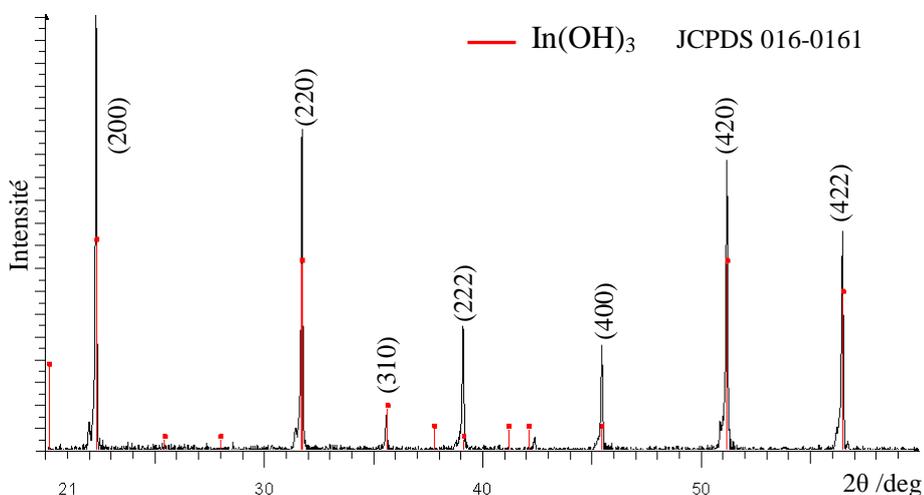


Figure II-4 : Diffractogramme du précipité dans le cas des sols de Cu-In

Les études décrites dans la littérature [1-3] ne mentionnent pas la formation de précipité lors de la synthèse. L'hydroxyde d'indium, formé lors de la réaction, pourrait donc être dû à l'ajout d'une plus grande quantité d'H₂O par comparaison avec les travaux T. Todorov *et al.*.

II.2.1.2 Incorporation du gallium dans les sols de Cu-In

La substitution de l'indium par le gallium est connue pour améliorer les performances électriques de la cellule photovoltaïque en augmentant sa tension de circuit ouvert (Voc), et en modulant le gap du matériau photo-absorbant [4-6]. De ce fait, l'incorporation du gallium dans les sols de Cu-In a été étudiée afin de réaliser des films de Cu(In,Ga)S₂.

II.2.1.2.1 Etude de la composition des sols de Cu-In-Ga

Le précurseur de gallium utilisé dans ces travaux, conformément aux études antérieures [3], est l'acétylacétonate de gallium (III) (**Ga acac.**) (Aldrich, 99.99 %) dont la formule chimique est représentée à la **figure II-5**. Pour ce faire, l'acétate d'indium a donc été substitué par l'acétylacétonate de gallium à hauteur de 0 à 50% (en mol), ce qui donne un taux de substitution $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ dans CuIn_{1-x}Ga_xS₂ de 0 à 0.5. Les quantités (en mmol) des précurseurs utilisés sont réunies dans le **tableau II-3**. Les quantités de complexant, d'éthanol, et d'eau n'ont pas été changées.

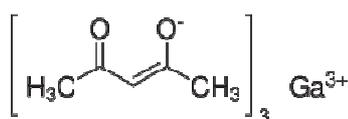


Figure II-5 : Précurseur du gallium, l'acétylacétonate de gallium

		$x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$								
		$x = 0$	$x = 0,1$	$x = 0,15$	$x = 0,2$	$x = 0,25$	$x = 0,3$	$x = 0,35$	$x = 0,4$	$x = 0,5$
rapport molaire	Cu ac.	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	In ac.	1	0,9	0,85	0,8	0,75	0,7	0,65	0,6	0,5
	Ga acac.	0	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,5
quantité (mmol)	Cu ac.	1,388	1,388	1,388	1,388	1,388	1,388	1,388	1,388	1,388
	In ac.	1,388	1,249	1,180	1,110	1,041	0,971	0,902	0,833	0,694
	Ga acac.	0,000	0,139	0,208	0,278	0,347	0,416	0,486	0,555	0,694

Tableau II-3 : Rapport molaire et quantité des précurseurs utilisés lors de l'incorporation du gallium

II.2.1.2.2 Etude du précipité formé au cours de la synthèse des sols de Cu-In-Ga

En présence de MEA, le sol synthétisé reste homogène et stable. Cependant, avec l'utilisation de la DEA ou la TEA, un précipité de couleur bleu apparaît au cours de la synthèse quel que soit le taux de gallium introduit. Une fois le précipité séparé, lavé plusieurs fois à l'éthanol puis séché à 50°C, environ 30mg et 50mg de précipité ont été extraits dans le cas de l'utilisation de la DEA et de la TEA. Ce précipité a été ensuite analysé par DRX (voir la **figure II-6**). Le diffractogramme révèle la présence de nombreux pics de diffraction. Certains pics pourraient correspondre à une phase cristalline d'acétylacétonate de cuivre. Cependant plusieurs pics n'ont pas pu être indexés, nous empêchant alors de déterminer avec exactitude la nature de ce composé.

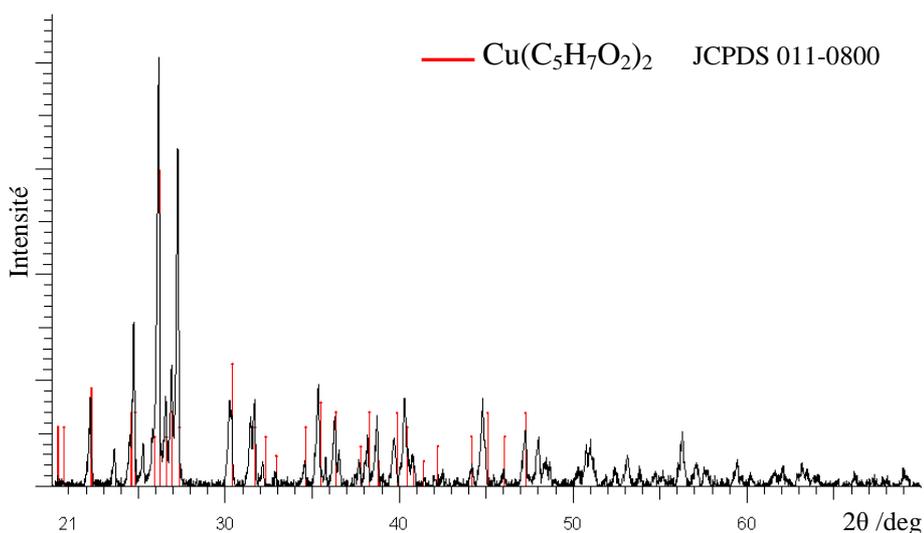


Figure II-6 : Diffractogramme du précipité formé lors de l'incorporation du gallium

Afin d'identifier plus précisément ce précipité, un traitement thermique à 500°C sous air pendant 2h a été effectué. Une perte de masse d'environ 80% a été observée, ce qui montre que le précipité recueilli au départ possédait un fort taux d'organique. L'analyse par DRX du précipité après traitement confirme la cristallisation de CuO (voir la **figure II-7**). Le pic à $2\theta = 31^\circ$ révèle également la présence de la phase cubique d' In_2O_3 . La cristallisation d'oxyde d'indium provient de l'hydroxyde d'indium $\text{In}(\text{OH})_3$ identifié lors de la synthèse des premiers sols à base de cuivre et d'indium.

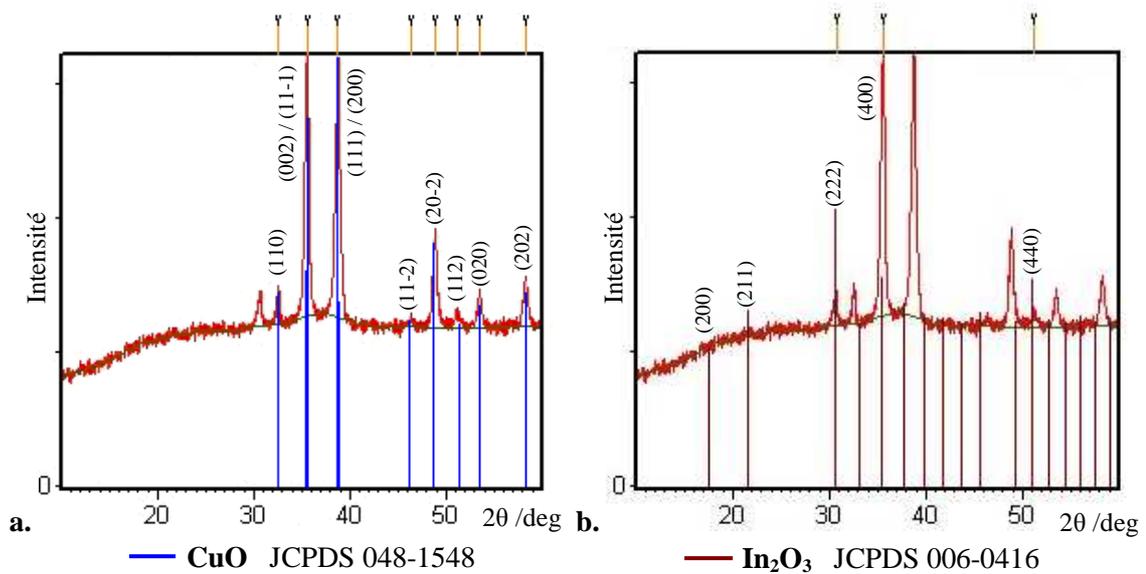


Figure II-7 : Diffractogramme du précipité calciné à 500°C, a) CuO et b) In₂O₃

La perte significative de cuivre dans le sol pour cause de précipitation a également été confirmée par l'analyse élémentaire de plusieurs sols par la méthode ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). Les rapports molaires calculés et analysés sont donnés dans le **tableau II-4**. Les rapports molaires analysés ont été définis à partir des concentrations massiques de chaque élément. Le détail des calculs est donné en **Annexe 3** p.299.

complexant utilisé	rapports molaires initiaux			rapports molaires analysés		
	Cu	In	Ga	Cu	In	Ga
MEA	1,00	1,00	0,00	0,97	1,03	0,00
DEA	1,00	1,00	0,00	0,98	1,02	0,00
TEA	1,00	1,00	0,00	0,97	1,03	0,00
MEA	1,00	0,75	0,25	0,99	0,78	0,24
DEA	1,00	0,75	0,25	0,94	0,82	0,25
TEA	1,00	0,75	0,25	0,91	0,83	0,25
MEA	1,00	0,90	0,10	0,98	0,93	0,09
MEA	1,00	0,70	0,30	0,98	0,72	0,29
MEA	1,00	0,50	0,50	1,00	0,53	0,48

Tableau II-4 : Analyse élémentaire des sols synthétisés

On observe dans le cas de l'utilisation de la DEA ou de la TEA, pour un taux de gallium de 25 %, une perte de cuivre significative due à la formation de précipité. Cet écart correspond à environ 20 mg en masse d'acétate de cuivre (voir l'**Annexe 3** p.300). Cependant, aucune perte significative de cuivre n'est observée dans le cas des sols synthétisés à partir de MEA. Les taux de gallium analysés restent, en revanche, très proches de ceux introduits

initialement quel que soit la nature du complexant. Les travaux de Todorov *et al.* sur les chalcopyrites contenant du gallium [2, 3], et formés à partir de sols à base de DEA ou de TEA, ne décrivent pas la formation des précipités étudiés ci-dessus. La synthèse de leurs solutions n'est que brièvement décrite. L'utilisation de MEA nous a permis d'incorporer le gallium aux sols de Cu-In sans perte de cuivre.

II.2.1.3 Etude de la nature de l'agent complexant

Plusieurs explications sont reportées dans la littérature afin de justifier le choix de la MEA, la DEA, ou la TEA [1, 7]. Cependant, ce problème ne semble pas vraiment être résolu. La première étude de T. Todorov *et al.* [1] justifie l'utilisation de la TEA par le fait que le taux de réduction des complexes Cu(II)-amine augmente dans le sens MEA < DEA < TEA ce qui s'explique par une croissance, dans le même sens, de l'ionicité de la liaison Cu-amine. La référence utilisée dans leur étude [7] affirme cependant que les complexes Cu(I)-amine, formés à partir de plusieurs amines différentes, sont tous stables à l'exception des complexes Cu(I)-TEA. L'utilisation de la TEA n'est donc pas appropriée à la formation de tels complexes. De plus, la plus récente étude de T. Todorov *et al.* sur la formation de Cu(In,Ga)(S,Se)₂ par voie sol-gel utilisent la DEA [3]. Ce changement de complexant n'est pas expliqué. Pour finir, une étude portant sur la réalisation de films minces à base d'oxyde de cuivre par voie sol-gel, a observé une dissolution plus rapide de l'acétate de cuivre dans la MEA [8]. Bien que nos résultats expérimentaux soient en accord avec cette étude, les sols de Cu-In peuvent être formés à partir des trois complexants : MEA, DEA, et TEA.

L'utilisation des trois différentes bases aminées : MEA, DEA, et TEA, nous a donc permis de réaliser des sols de Cu-In stables et homogènes. Un intérêt particulier sera donc porté, par la suite, sur l'étude de ces agents complexants dans les sols de Cu-In, ainsi qu'à leur effet sur la réalisation des films d'oxydes (Chapitre III).

II.2.2 Sols pour la synthèse de Cu₂ZnSnS₄

Nous allons à présent nous intéresser à la synthèse des sols de Cu-Zn-Sn (à base de cuivre, de zinc, et d'étain) pour la formation de films minces de Cu₂ZnSnS₄. Une étude de la composition de ces sols a été mise en œuvre par analogie aux synthèses de sols de Cu-In.

II.2.2.1 Adaptation des rapports molaires

La synthèse par voie sol-gel des films minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a principalement été étudiée par K. Tanaka *et al.* [9-16]. Une autre étude de G. M. Ilari *et al.*, sur $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, utilise un mode de synthèse en solution identique [17]. Le solvant utilisé pour ces synthèses est le 2-méthoxyéthanol (2-m-EtOH). Dans notre étude, nous avons choisi de conserver l'éthanol, comme pour les sols de Cu-In et Cu-In-Ga. Nous avons également conservé les mêmes concentrations en ions métalliques ($C_{\text{met.}} = 1.16 \text{ mol/L}$), en agent complexant ($C_{\text{comp.}} = 2.91 \text{ mol/L}$), et en eau que pour la synthèse des sols de Cu-In (**tableau II-2**). La quantité en mole d'ions métalliques dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ayant doublée par rapport à CuInS_2 , les rapports molaires de l'agent complexant, d'eau, et d'éthanol ont donc été doublés également. Cette approche justifie les rapports molaires indiqués dans le **tableau II-5**.

		sol synthétisé	références		
			[8, 10]	[9, 11-16]	[17]
rapport molaire	Cu/(Zn+Sn)	1	1	0,87	0,9
	Zn/Sn	1	1	1,15	1,2
	Cu	2	2	1,87	1,42
	Zn	1	1	1,15	0,86
	Sn	1	1	1	0,72
	complexant	10	3,8	3,8	3
	H ₂ O	16	/	/	/
	EtOH	54	/	/	/
	2-m-EtOH	/	29,0	29,0	12,7
	C _{met.} (mol/L)	1,16	1,75	1,75	3
C _{comp.} (mol/L)	2,91	1,66	1,66	3	

Tableau II-5 : Comparaison entre le sol synthétisé et les sols décrits dans la littérature [9-17]

En comparant la concentration molaire totale en ions métalliques $C_{\text{met.}}$ et la concentration molaire en complexant $C_{\text{comp.}}$, on s'aperçoit dans les sols de G. M. Ilari *et al.*, que les concentrations ($C_{\text{met.}}$ et $C_{\text{comp.}}$) sont beaucoup plus élevées (égales à 3 mol/L). Les travaux de K. Tanaka *et al.* restent les plus performants à ce sujet car ils possèdent le meilleur rapport $C_{\text{met.}}/C_{\text{comp.}}$ traduisant une incorporation de précurseurs métalliques avec un taux de complexant le moins élevé possible. Ces rapports $C_{\text{met.}}/C_{\text{comp.}}$ plus élevés sont peut être dus à l'utilisation du 2-méthoxyéthanol. Cependant, le 2-méthoxyéthanol est un produit de toxicité beaucoup plus élevée que l'éthanol. Son oxydation partielle au contact de l'air peut notamment former des composés peroxydes. L'utilisation de l'éthanol comme solvant a donc été privilégiée dans notre cas.

II.2.2.2 Choix des précurseurs

Les précurseurs utilisés dans la synthèse des sols de Cu-Zn-Sn décrits dans la littérature sont l'acétate de cuivre monohydraté, l'acétate de zinc dihydraté et le chlorure d'étain dihydraté. Le solvant utilisé est le 2-méthoxyéthanol et le complexant est la MEA [9-17]. Dans un premier temps, les mêmes précurseurs ont été utilisés pour tenter de former un sol à base de MEA, d'éthanol, et d'eau. La synthèse a montré la formation d'un précipité. Après avoir été extrait, ce précipité a plusieurs fois été lavé à l'éthanol puis séché à 50°C. Son analyse par DRX a révélé une phase amorphe non identifiable. Le précipité a donc subi un traitement thermique à 500°C pendant 2h sous air. Le diffractogramme du précipité après traitement représenté à la **figure II-8** montre un composé encore mal cristallisé, une phase de SnO₂ a tout de même été identifiée. Cette observation nous amène à penser que l'utilisation du chlorure d'étain SnCl₂ est responsable de cette précipitation. Aucune précipitation n'est indiquée dans les autres travaux, le 2-méthoxyéthanol semble donc avoir une meilleure affinité avec le chlorure d'étain.

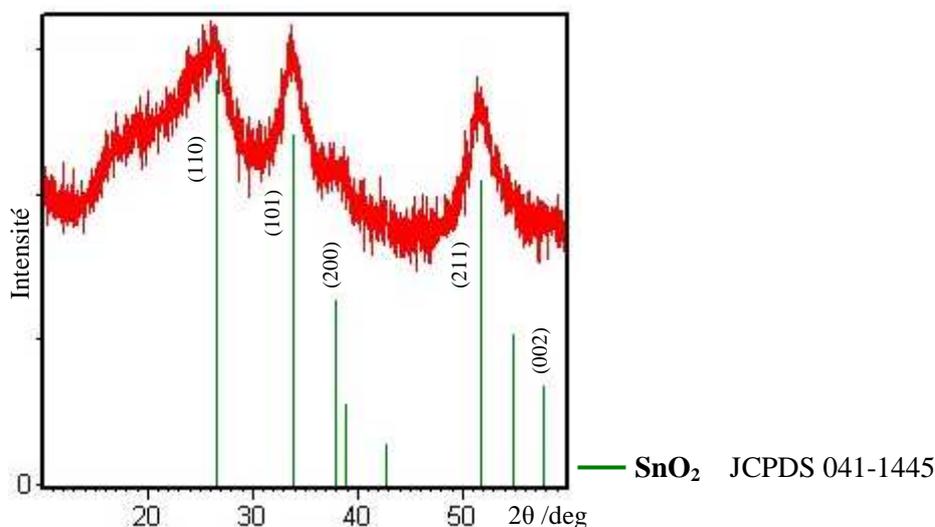


Figure II-8 : Diffractogramme du précipité cristallisé lors de l'utilisation de SnCl₂

L'hypothèse envisagée a été de choisir des précurseurs de Cu, de Zn et de Sn de même nature afin de limiter la sélectivité de l'incorporation des précurseurs dans les sols à base de MEA. Des précurseurs à base de chlorures (CuCl₂.2H₂O, ZnCl₂ et SnCl₂.2H₂O) ou des précurseurs à base d'acétates (Cu(CH₃COO)₂.H₂O, Zn(CH₃COO)₂ et Sn(CH₃COO)₂) ont donc été testés. L'utilisation des précurseurs à base d'acétates s'est avérée plus efficace que celle des précurseurs à base de chlorures. En effet, la synthèse à base d'acétates a produit un sol homogène et stable tandis que celle à partir des chlorures a conduit à une précipitation de

presque la totalité de la solution. Afin de mieux comprendre ce phénomène, le précipité a été extrait, lavé, séché puis analysé par DRX. Ce précipité est également amorphe. Après un traitement thermique identique à 500°C, l'analyse par DRX a identifié un composé encore mal cristallisé mais où un mélange de divers oxydes de CuO, ZnO, et SnO₂ est plausible, comme le montre le diffractogramme est représenté à la **figure II-9**. L'utilisation des précurseurs à base de chlorures ne nous a donc pas permis de synthétiser un sol homogène de Cu-Zn-Sn.

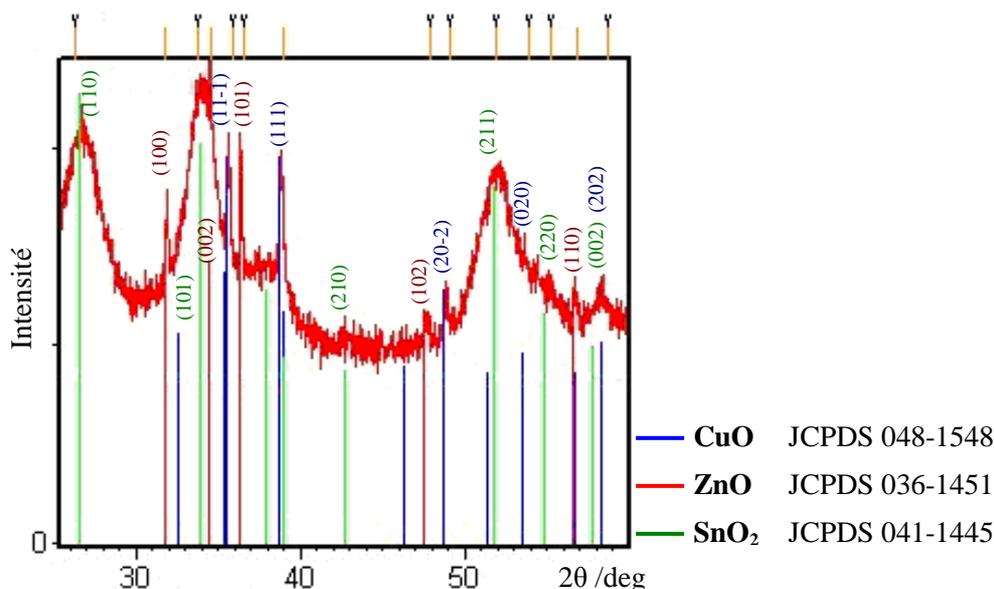


Figure II-9 : Diffractogramme du précipité cristallisé lors de l'utilisation de CuCl₂, ZnCl₂ et SnCl₂

La seule synthèse concluante si l'on considère l'utilisation de l'éthanol partiellement hydrolysé comme solvant, et de la MEA comme complexant a été d'utiliser comme précurseurs métalliques l'acétate de cuivre (II) monohydraté (**Cu ac.**) (Aldrich, ≥ 99 %), l'acétate de zinc (II) (**Zn ac.**) (Aldrich, 99,99 %), et l'acétate d'étain (II) (**Sn ac.**) (Aldrich, pureté non renseignée) (**figure II-10 a., b., et c.**). Un sol à base de Cu-Zn-Sn, stable et homogène, a ainsi été formé.

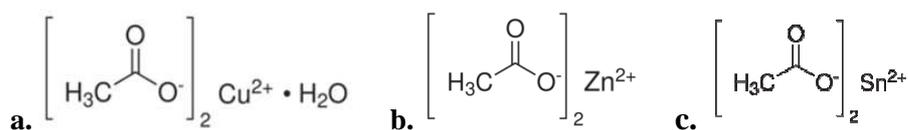


Figure II-10 : **a.** acétate de cuivre (II) monohydraté, **b.** acétate de zinc(II), et **c.** acétate d'étain (II)

II.2.2.3 Essais de divers complexants

II.2.2.3.1 Utilisation de la DEA et de la TEA

Afin de compléter cette étude, divers complexants ont été testés. Tout d'abord, des synthèses à partir des précurseurs à base d'acétates, contenant les mêmes rapports molaires indiqués au **tableau II-5**, ont été réalisées avec l'utilisation de la DEA ou de la TEA. Ces tentatives se sont avérées peu concluantes : un précipité se forme en grande quantité (environ 60 mg une fois séché). Une fois extrait, lavé, puis séché, ce précipité fut analysé par DRX. Le précipité correspond à de l'oxyde de cuivre (I) : Cu_2O quel que soit le complexant utilisé. Le diffractogramme représenté à la **figure II-11 a.** est celui du précipité recueilli lors de la synthèse à base de DEA. Le précipité obtenu dans le cas de la TEA donne le même diffractogramme. Cu_2O a été identifié, cependant les pics de diffractions situés à $2\theta = 36^\circ$ et 42° peuvent dissimuler une phase de ZnO. Afin de confirmer l'existence de Cu_2O seul, ce précipité fut traité thermiquement à 500°C sous air pendant 2h. L'analyse par DRX (**figure II-11 b.**) du précipité après oxydation a révélé la présence d'oxyde de cuivre (II) CuO mais pas de ZnO, du fait de l'absence du pic de diffraction à $2\theta = 42^\circ$. Le précipité formé est donc constitué exclusivement de Cu_2O .

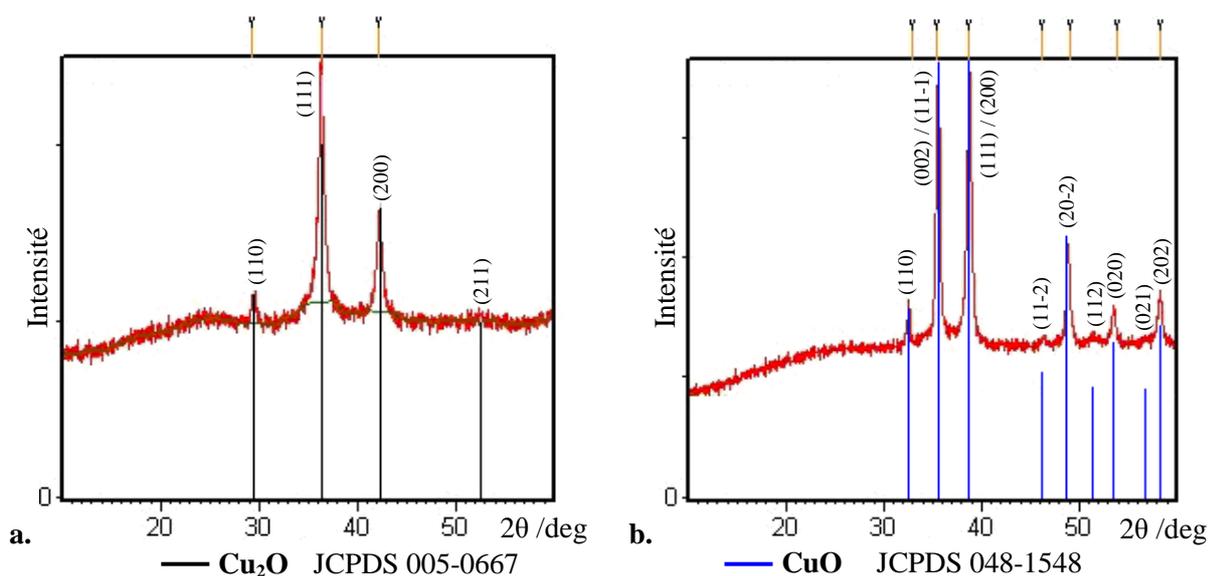


Figure II-11 : Diffractogramme du précipité **a.** séché à 50°C , **b.** traité à 500°C

La difficulté d'incorporer le gallium dans les sols de cuivre et d'indium, sans faire face à une précipitation du cuivre, a précédemment été énoncée lors de l'utilisation de la DEA ou de la TEA (II.2.1.2.2). Ce problème a également été rencontré dans le cas des sols de Cu-Zn-

Sn. La MEA semble posséder une plus grande facilité d'incorporation des précurseurs d'acétates par rapport à la DEA et la TEA [8]. Une amine primaire est donc privilégiée dans ce cas. Cependant, la MEA ne possède qu'une seule fonction alcool, et ne peut théoriquement pas former de ramification. La structure du futur gel serait donc limitée à un réseau linéaire formé par la MEA. Une amine, primaire, et composée de plusieurs fonctions alcools (afin de se rapprocher de la chimie des complexants DEA et TEA) pourraient donc être utiles dans ce cas. Dans le but de réunir ces deux atouts, un autre complexant a été testé pour la synthèse des sols de Cu-Zn-Sn : la Trizma.

II.2.2.3.2 Utilisation d'un agent complexant original : la Trizma

La Trizma ou Tris(hydroxométhyl)-aminométhane (**Tz**) (Aldrich, $\geq 99.9\%$) dont la formule chimique est représentée à la **figure II-12** a été testée en tant que complexant pour la synthèse des sols de Cu-Zn-Sn. Ce complexant est à l'origine utilisé comme tampon en biochimie et comme intermédiaire pour la préparation d'agents de surface. Son application dans le domaine sol-gel est peu connue et limitée à notre connaissance à la formation d'hydroxyde d'aluminium [18]. La Trizma possède une fonction amine primaire comme la MEA ainsi que trois fonctions alcools par analogie avec la TEA, elle est donc un candidat potentiel pour la complexation de nos précurseurs acétates.

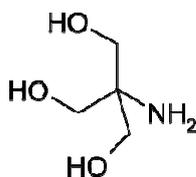


Figure II-12 : Structure du complexant aminé Trizma

La solubilité de la Trizma dans l'éthanol étant très faible, une solution aqueuse concentrée (4.13 mol/L) est préalablement réalisée avant son utilisation dans la synthèse du sol (50 g de Trizma sont dissous dans 100 mL d'eau distillée). La proportion en mole de complexant ainsi que le volume total de liquide (éthanol, eau et complexant) sont gardés constants lors de la synthèse. La quantité d'eau introduite est donc plus importante que pour les synthèses des sols à base de MEA. En considérant toujours les mêmes conditions de temps et de température pour la synthèse, un sol stable et homogène a été formé avec la solution aqueuse de Trizma comme complexant.

II.2.2.4 Présentation des sols de Cu-Zn-Sn utilisés pour la réalisation de films minces

Les synthèses produisant des sols de Cu-Zn-Sn stables et homogènes, ont été effectuées à partir d'un solvant éthanol/eau, de précurseurs métalliques sous formes d'acétates et à l'aide de deux complexants différents : la MEA et la Trizma. Aucune précipitation majeure n'a été observée lors de ces deux synthèses. Un léger précipité de Cu₂O a tout de même été observé. Cependant, la masse de ce précipité étant très faible (inférieure à 10 mg pour plus de dix synthèses), la perte de cuivre dans ces sols a été considérée comme négligeable. Les sols de Cu-Zn-Sn utilisés pour la formation de films minces de CZTS ont donc été élaborés à partir de MEA et de Trizma.

Les rapports molaires ont été adaptés à partir de la synthèse des sols de Cu-In en gardant constantes la concentration molaire en ions métalliques et en complexant dans le solvant. Les différents rapports molaires et quantités de matières, utilisés pour la synthèse de ces deux sols, sont rassemblés dans le **tableau II-6**. Les données utilisées pour effectuées ces synthèses (masses molaires et densités) sont réunies dans l'**Annexe 2** p. 298.

	Cu ac.	Zn ac.	Sn ac.	MEA	H ₂ O	EtOH
rapport molaire utilisé	2	1	1	10	16	54
quantité de matière (mmol)	1,388	0,694	0,694	6,939	11,102	37,469

	Cu ac.	Zn ac.	Sn ac.	Trizma (sol. aq.)	EtOH
rapport molaire utilisé	2	1	1	10	22,2
quantité de matière (mmol)	1,388	0,694	0,694	6,939	15,414

Tableau II-6 : Rapports molaires et quantités de matière des sols de Cu-Zn-Sn utilisés

II.3 Etude des mécanismes de gélification par FTIR

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux mécanismes de formation des sols. Une étude des sols par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été menée pour tenter de comprendre les réactions de complexation mises en jeu lors de ces synthèses. Toutes les analyses ont été effectuées entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre muni d'un dispositif ATR (Attenuated Total Reflexion) [19]. La détermination des bandes d'absorptions a été effectuée à l'aide de tables de données [20]. Les spectres des solvants, des complexants, et des précurseurs utilisés, sont donnés en **Annexe 4** p.301.

Les sols analysés par spectroscopie infrarouge ont préalablement été mis à l'étude à 50°C, pendant 24 heures, afin d'évaporer la majeure partie du solvant.

II.3.1 Analyse FTIR des sols de Cu-In et de Cu-In-Ga

La **figure II-13** présente les spectres IR des différents sols de Cu-In synthétisés. On retrouve la bande à 1046 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la liaison (C-O) de l'éthanol. Cependant ce pic se trouve élargit car il coïncide non seulement avec le doublet lié à la déformation du groupement (COO^-) des acétates, mais aussi avec l'élongation de la liaison (C-O) des complexants aminés. Les bandes caractéristiques des acétates représentant l'élongation asymétrique et symétrique de (COO^-) sont situées vers 1550 et 1400 cm^{-1} . Les bandes correspondant aux élongations des liaisons (C-H) dues aux (CH_x) présents dans l'éthanol et dans les complexants sont visibles entre 2900-2800 cm^{-1} . On constate surtout que les signatures spectrales des sols en fonction de leurs liants sont presque identiques, à l'exception du cas de la MEA qui se différencie par un léger épaulement supplémentaire dans la bande large vers 3200 cm^{-1} ainsi que d'une bande de faible intensité à 1155 cm^{-1} . La bande large vers 3200 cm^{-1} caractérise l'élongation de la liaison (O-H) qui reste présente aussi bien dans les complexants que dans le solvant. Lorsque l'on observe le spectre de la MEA seule (voir l'**Annexe 4 - figure 2** p.302) on retrouve cet épaulement (à 3163 cm^{-1}). Il justifie la présence de liaisons (N-H) caractéristique de molécules de MEA non complexées.

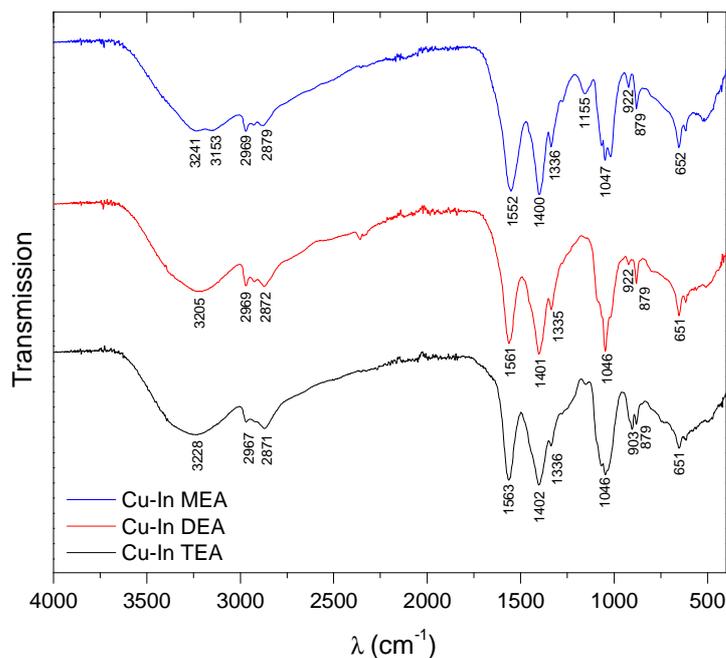


Figure II-13 : Spectres IR des sols de Cu-In à base de MEA, de DEA et de TEA

Afin de mieux comprendre la formation de ces sols, des sols utilisant soit l'acétate de cuivre seul soit l'acétate d'indium seul à partir de la DEA, dans des conditions de synthèses similaires. La **figure II-14** représente les spectres de ces différents sols en comparaison avec le sol de Cu-In. Malheureusement aucune différence n'a pu être constatée sur ces différents spectres.

La **figure II-15** représente les spectres IR de sols de Cu-In-Ga à base de MEA. Le taux d'incorporation de gallium dans ces sols est de 0%, 30% et 100% successivement. Le but recherché est d'essayer de comprendre l'effet de l'incorporation du gallium dans ces sols. Les signatures spectrales observées restent sensiblement les mêmes, cependant lorsque l'indium est totalement remplacé par le gallium, on aperçoit l'apparition de bandes supplémentaires vers 1600 et 1300 cm^{-1} . Ces bandes représentent le groupement acétylacétonate du précurseur de gallium.

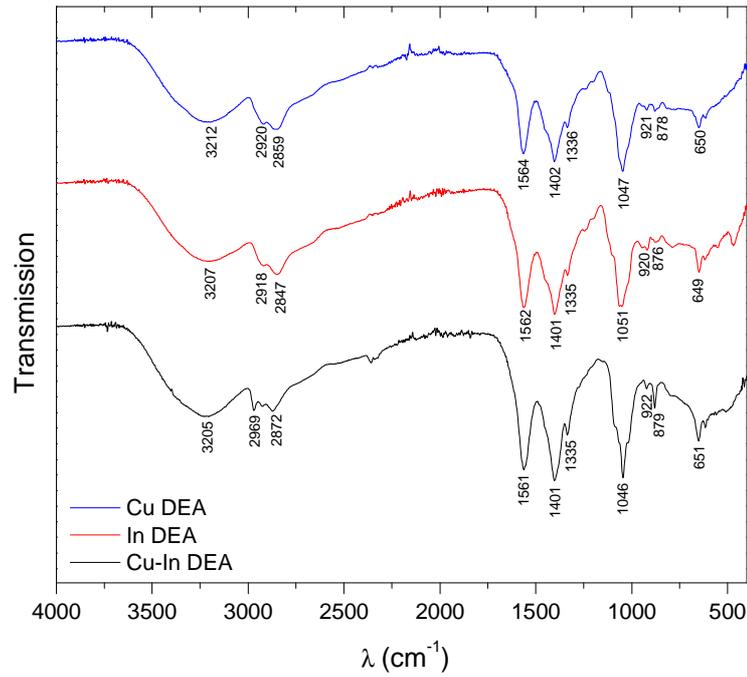


Figure II-14 : Spectres IR des sols à base de DEA de Cu seul, d'In seul, et de Cu-In

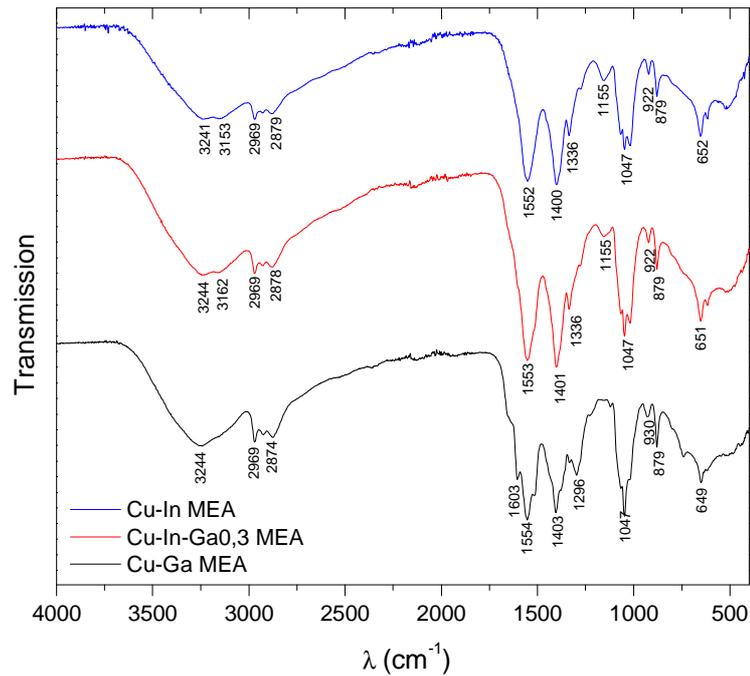


Figure II-15 : Spectres IR des sols à base de MEA de Cu-In, de Cu-In-Ga(30%), et de Cu-Ga

II.3.2 Analyse FTIR des sols de Cu-Zn-Sn

La figure II-16 représente les spectres associés aux sols de Cu-Zn-Sn à base de MEA et de Trizma. L'ensemble des spectres enregistrés sont quasiment identiques. Les deux bandes à 1550 et 1400 cm^{-1} sont caractéristiques de l'élongation de l'ion carboxylate (COO^-) ainsi

que de l'élongation de la liaison (C-O) des complexants. La seule différence réside dans les bandes d'absorptions à 1065 et 1017 cm^{-1} , dans le cas du sol de MEA, ne formant qu'une seule bande à 1038 cm^{-1} dans le cas de la Trizma. Cette bande d'absorption est caractéristique de la déformation de la liaison (C-O) de chacune d'entre elles (**Annexe 4 - figures 2 et 3** p.302-303). Bien que la structure de la Trizma et de la MEA soient différentes, la signature spectrale de leur sol respectif montre deux bandes larges identiques à 3220 et 3130 cm^{-1} . Ces deux bandes sont caractéristiques de leur fonction d'amine primaire. Des molécules de MEA (ou de Trizma) sont donc restées isolées. Ceci montrerait la forte capacité de ces molécules à former des complexes avec divers précurseurs d'acétates métalliques.

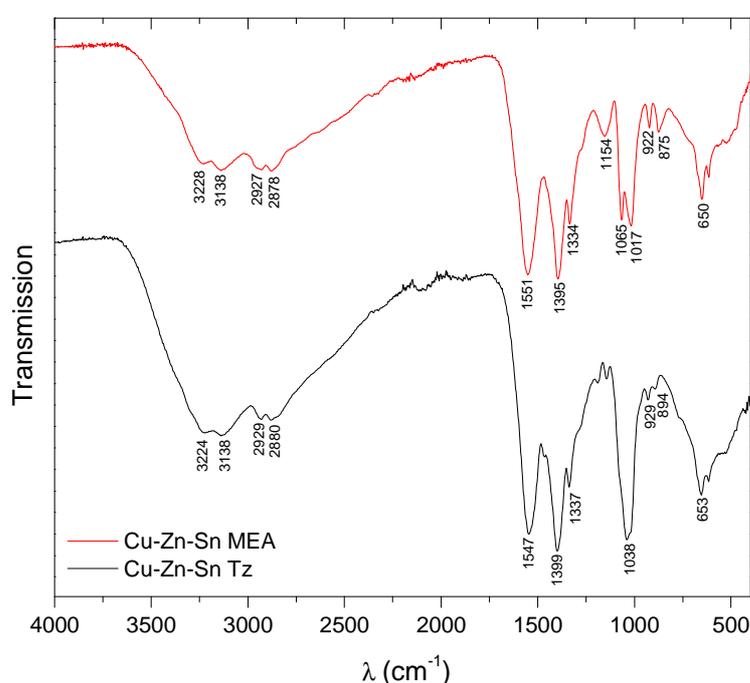


Figure II-16 : Spectres IR des sols de Cu-Zn-Sn à base de MEA et de Trizma

D'autres tests identiques à ceux menés sur les sols de Cu-In ont été établis sur des sols de Cu-Zn-Sn ne contenant qu'une partie des précurseurs pour tenter de dissocier les liaisons métal-organiques de natures différentes. Des spectres IR de sols de Cu seul, de Cu-Zn, et de Cu-Sn à base de MEA ont ainsi été comparés. Malheureusement, aucune différence significative n'a pu être observée.

II.3.3 Discussion des résultats

L'analyse par spectroscopie Infrarouge a été menée en détail en considérant l'étude établie sur les divers complexants et les précurseurs métalliques (**Annexe 4** p.301) ainsi que sur plusieurs sols. Bien qu'une légère différence soit visible sur les sols formés à partir des amines primaires (MEA et Trizma), la plupart des sols formés avec différents complexants, montrent une signature spectrale identique lorsque les mêmes précurseurs métalliques sont utilisés. Cette observation rend difficile, voir impossible, la détermination des structures par cette seule technique d'analyse.

Plusieurs travaux portent sur l'étude par FTIR des complexes métalliques avec la DEA ou la TEA [21-23]. Les études réalisées par J. Yang *et al.* [21] montrent la complexation des ions Cu^{2+} (issus de CuCl_2) avec la TEA, à la fois par le doublet non-liant de l'azote et par les fonctions alcools. Une autre étude FTIR de Z. Liu *et al.* [22] est basée sur la formation par voie sol-gel de complexe d'acétate de zinc et de DEA. Le mécanisme proposé montre la formation de liaisons entre le doublet non liant de l'azote de l'acétate de zinc formant par la suite un complexe DEA-Zn-O-Zn-DEA. Les travaux de M. Das *et al.* [23], portant sur la synthèse de complexes à base d'acétate de cuivre et de DEA ou de TEA, font l'objet d'une étude structurale complète par FTIR et SM (analyse par Spectrométrie de Masse). Leurs complexes de cuivre ne présentent aucune bande vers 1700 cm^{-1} ce qui est également notre cas. Cette observation justifierait l'absence de groupement (C=O) seul, les ions acétates agiraient alors comme des ions pontants stabilisant les complexes [23, 24].

L'étude des réactions chimiques en solution de ces complexes reste cependant peu développée. Généralement, une simple décomposition thermique est effectuée. Ainsi de nombreux points d'interrogation subsistent quant à leur structure. D'autres techniques d'analyses comme la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ou encore la SM (Spectrométrie de Masse) seraient nécessaires afin de mieux développer cette étude.

II.4 Etude des sols pour l'élaboration de films minces

Nous nous sommes intéressés à la viscosité des sols, ainsi qu'à leur stabilité thermique. Ces propriétés ont été étudiées dans le but d'établir les conditions d'élaboration des futurs films minces d'oxydes par spin-coating.

II.4.1 Viscosité des sols

II.4.1.1 Description du viscosimètre

L'appareil utilisé est un viscosimètre ViscoClock plongé dans un bain thermostaté à 25°C (stable à 0.02°C près). Cet appareil mesure le temps d'écoulement d'un liquide à travers un tube de type micro-Ubbelohde (représenté à la **figure II-22**). L'avantage de ces tubes est qu'ils permettent d'effectuer des mesures sur des faibles volumes (2 à 3 mL). Ces tubes sont principalement constitués d'un capillaire surmonté d'une boule de mesure. Une constante préalablement mesurée à l'aide de solutions étalons est propre à chaque tube. On multiplie alors cette constante avec le temps d'écoulement entre les deux bornes supérieure et inférieure M_1 et M_2 (en seconde) afin d'obtenir la viscosité cinématique V_c (en centiStoke, cSt ou mm^2/s). Pour plus de précision, les mesures sont effectuées 10 fois, donnant ainsi un temps d'écoulement moyen.

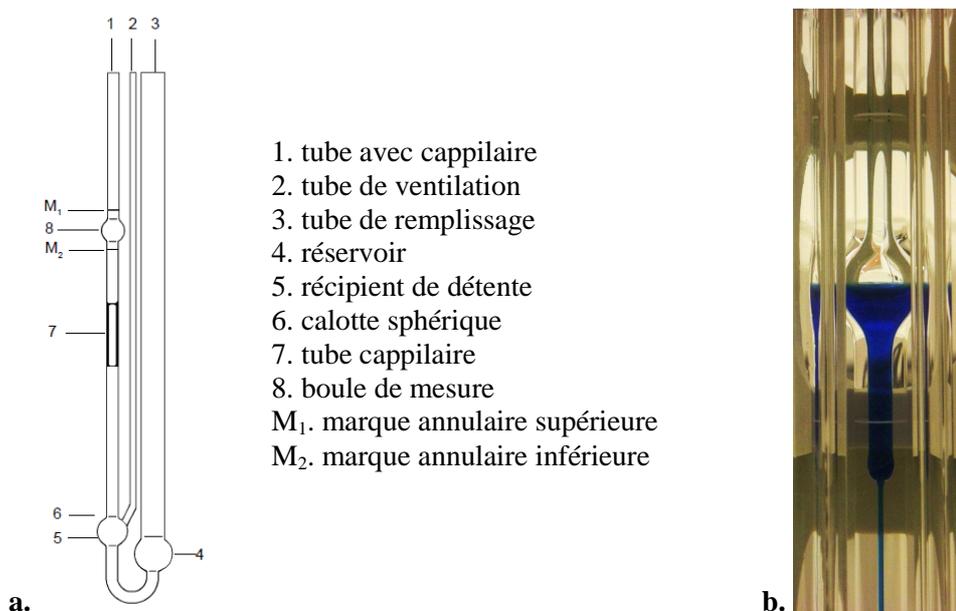


Figure II-17 : a. schéma d'un tube micro-Ubbelohde, b. photographie de la boule de mesure lors de l'écoulement d'un sol

Une autre valeur de viscosité peut également être évaluée : la viscosité dynamique. La viscosité dynamique (en centiPoise, cP ou mPa.s) est le produit de la viscosité cinématique (en cSt) et de la densité du liquide. Dans cette partie, la viscosité cinématique est plus intéressante car elle représente la capacité de rétention des particules d'un liquide et quantifie son aptitude à s'épancher alors que la viscosité dynamique caractérise surtout son écoulement laminaire. Un ordre de grandeur de la densité des sols a été déterminé en pesant des volumes de sols de 3 à 5 mL prélevés à la micropipette. Toutes les mesures de densité se trouvaient entre 0.99 et 1.01 g/mL. De ce fait, nous avons considéré la densité de nos sols égale à 1 g/mL. Dans ce cas, la viscosité cinématique est égale à la viscosité dynamique.

II.4.1.2 Viscosité cinématique des sols

La viscosité cinématique (en cSt) a été calculée pour les solvants (éthanol et eau) ainsi que pour les divers complexants : les valeurs sont reportées dans les **tableaux II-7 a.**, et **b.** On peut déjà vérifier que la MEA a une viscosité beaucoup plus faible que la DEA ou la TEA. La solution aqueuse de Trizma possède une viscosité très faible de 2.9 cSt.

a.		b.	
solvants	Vc (cSt ou mm ² /s)	complexants	Vc (cSt ou mm ² /s)
Ethanol	1,4	MEA	18,4
H2O	0,9	DEA	504
		TEA	539
		Tz solution	2,9

Tableau II-7 : Viscosité cinématique **a.** des solvants, **b.** des complexants

A titre de comparaisons, l'huile végétale possède une viscosité cinématique d'environ 87 cSt, la glycérine est à 1200 cSt et le miel est à environ 7000 cSt.

Les **tableaux II-8 a.**, et **b.** regroupent les valeurs de viscosités des sols formés de Cu-In et de Cu-Zn-Sn en fonction de leur complexant. Le sol de Cu-Zn-Sn à base de Tz possède une viscosité élevée de 8.8 cSt par rapport à la faible viscosité de la solution de Tz de 2.9 cSt. On constate également que la viscosité des sols de Cu-In est croissante dans le même sens que la viscosité de leur complexant MEA, DEA, et TEA.

sol de Cu-In		sol de Cu-Zn-Sn	
complexant	Vc (cSt ou mm ² /s)	complexant	Vc (cSt ou mm ² /s)
MEA	6,6	MEA	6,3
DEA	9,2	Trizma	8,8
TEA	10,6		

Tableau II-8 : Viscosité cinématique **a.** des sols de Cu-In, **b.** des sols de Cu-Zn-Sn

Ces valeurs sont des valeurs moyennes et ont été calculées à partir de 10 synthèses. L'écart de ces valeurs reste très faible (de 0.2 à 0.3 cSt près) ce qui atteste de la grande reproductibilité de ces synthèses. De plus, ces valeurs de viscosité n'ont pas changées sur des mesures effectuées pendant 6 mois, ce qui atteste d'une bonne stabilité de nos sols.

II.4.1.3 Modification de la viscosité

Après avoir évalué les viscosités des sols ainsi que leurs comportements à long terme, nous avons également adapté la viscosité de ces sols afin de rendre possible l'élaboration de films minces par des méthodes diverses, telle que la sérigraphie. Tout d'abord, les sols de Cu-In ont été condensés à 50°C pendant 24 heures afin d'évaporer la majeure partie de l'éthanol. Des viscosités plus élevées ont ainsi été obtenues sans aucune précipitation, ni solidification des sols. Des viscosités maximales d'environ 100, 150, et 330 cSt, ont respectivement été obtenues avec la MEA, la DEA, et la TEA. De telles viscosités ne sont pas adaptées pour le dépôt par enduction centrifuge (spin-coating) ou par immersion (dip-coating) car les dépôts produits seraient trop épais pour être réguliers et laisseraient notamment apparaître des fissures lors des traitements thermiques de calcination. Cependant, ces sols condensés pourraient convenir par exemple pour la technique de dépôt par raclage (ou "paste coating") (détaillée au chapitre I, au I.5.4 p.65) où des viscosités beaucoup plus élevées sont utilisées. Enfin, des tests de dilution dans l'éthanol ont également été effectués. Les solutions se sont avérées stables. La viscosité peut donc aisément être modulée sur ces sols.

La viscosité est un paramètre important qui n'est pourtant que rarement évaluée dans le cas de dépôts de films à structures chalcopyrites ou k esterites. A notre connaissance, seuls les travaux de V. K. Kapur *et al.* [25] de l'ISSET (International Solar Technology Inc.) ont évaluée la viscosit e dynamique de leurs encres de CIGSe. Leurs formulations sont adapt ees afin d'avoir une viscosit e dynamique proche de celle d'une encre commerciale, c'est- a-dire entre 3 et 4 cP. Dans notre cas, la viscosit e cin ematique des sols étant proche de la viscosit e

dynamique, les sols synthétisés possèdent une viscosité dynamique légèrement plus élevée. On peut donc envisager une dilution dans l'éthanol afin de déposer ces sols par une technique d'impression, et notamment par sérigraphie.

Nous venons ainsi de montrer que non seulement la viscosité des sols reste constante au cours du temps, mais également qu'elle peut être modulée. La réalisation de films minces, effectuée par spin-coating, sera détaillée dans le chapitre suivant. La viscosité initiale des sols (indiquée dans le **tableau II-8**) semble bien adaptée à cette technique de dépôt. Nous avons donc choisi de déposer les sols produits, en gardant leur viscosité de départ, et ensuite adapter les paramètres de dépôt à ces viscosités.

II.4.2 Décomposition thermique des sols

Nous allons maintenant nous intéresser à la décomposition thermique des sols. Le but de cette étude est de déterminer les températures caractéristiques de calcination, nécessaires à l'élaboration de films minces d'oxydes, grâce à des Analyses Thermo-Gravimétriques et Thermo-Différentielles (ATG-ATD). Des analyses ATG-ATD complémentaires ont également été effectuées sur les précurseurs et les complexants, et sont situées en **Annexe 5** p.306.

L'ATG relie la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température, ce qui permet de déterminer les températures de début et de fin de calcination. Quant à l'ATD, elle consiste à mesurer la différence de potentiel ou de flux de chaleur entre l'échantillon étudié et un corps inerte. Lorsque cette différence de potentiel est négative, le corps absorbe plus d'énergie. Ce comportement traduit une réaction endothermique et peut justifier un changement d'état physique, généralement une fusion ou une évaporation. Dans le cas contraire, une différence de potentiel positive est ainsi reliée à une réaction exothermique. Celle-ci peut traduire un changement de structure du composé. Un pic exothermique important peut, par exemple, être caractéristique d'un phénomène de cristallisation.

L'ensemble des analyses ATD-ATG (précurseurs, complexants, et sols) a été mené sous air avec une montée en température de 5°C/min. Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sur des sols condensés sous étuve à 50°C pendant 24h.

II.4.2.1 Analyse thermique des sols de Cu-In

Les figures II-18 a., b., et c., montrent la décomposition thermique des sols de Cu-In à base de MEA, DEA, et TEA.

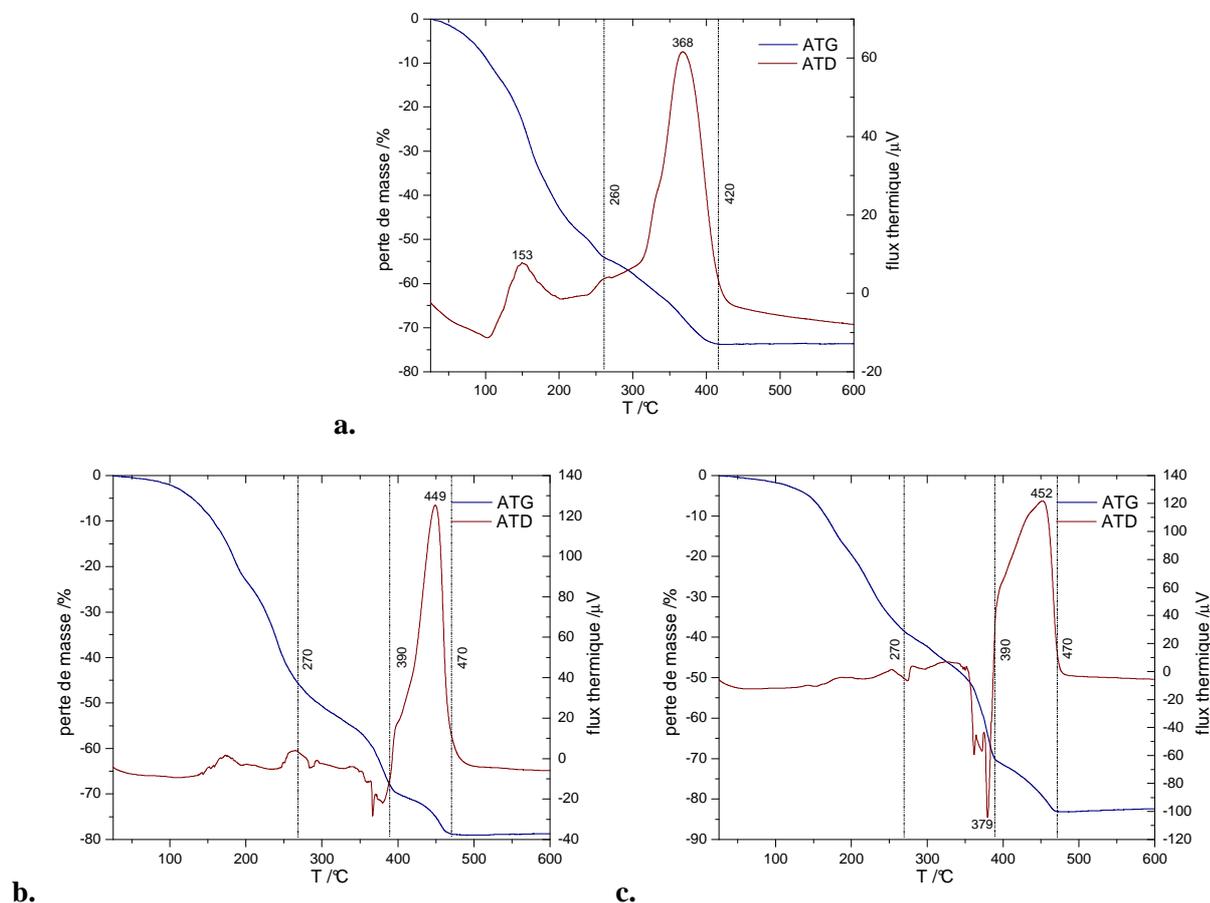


Figure II-18 : Analyse ATG-ATD des sols de Cu-In à partir de **a.** MEA, **b.** DEA, **c.** TEA

L'analyse thermique du sol à base de MEA comporte deux principaux paliers de décomposition. Le premier palier est caractérisé par une perte de masse d'environ 55% entre 25°C et 260°C. Cette première perte de masse est attribuée à l'évaporation de l'éthanol restant et au début de calcination du sol. La deuxième perte de masse d'environ 20% commence à 260°C et se termine à 420°C. La calcination du sol est considérée complète à partir de 420°C.

En ce qui concerne les décompositions thermiques des sols à base de DEA et de TEA, celles-ci sont sensiblement identiques. Trois pertes de masse sont observées : (1) une première perte de masse (de 50% dans le cas de la DEA, et de 40% dans le cas de la TEA) apparaît entre 25°C et 270°C ; (2) une deuxième perte de masse de 20% (DEA), et de 35% (TEA), se situe entre 270°C et 390°C ; (3) une troisième et dernière perte de masse d'environ 10%

(DEA et TEA) est observée entre 390°C et 470°C. Bien qu'il soit difficile d'attribuer précisément ces pertes de masse à la décomposition des différents constituants du sol, nous pouvons tout de même observer que la première perte de masse (entre 25°C et 270°C) reste la plus importante. Elle peut être définie comme une étape d'évaporation du solvant restant, ainsi qu'au début de la calcination du sol : appelée pré-calcination. La calcination des sols se poursuit ensuite, et se termine à une température de 470°C.

Ces analyses thermiques montrent, dans un premier temps, des températures de décomposition plus basses pour le sol de Cu-In à base de MEA (260°C pour la pré-calcination et 420°C pour la fin de calcination). L'utilisation de MEA est donc avantageuse sur ce point. De plus, ce complexant présente une proportion d'organique plus faible. En effet, la perte de masse totale (entre 25°C et 500°C) augmente dans le sens MEA<DEA<TEA (respectivement de 75%, 80%, et 85%). La fin de calcination des sols est également caractérisée par des pics exothermiques révélés par ATD. Ces pics exothermiques possèdent des températures qui augmentent également dans le sens MEA<DEA<TEA, et sont respectivement centrés sur 368°C, 449°C et 452°C. Les analyses DRX des films d'oxydes calcinés, présentés dans le chapitre III, nous permettront d'associer ces pics exothermiques à la cristallisation d' In_2O_3 .

L'étude en température des sols de Cu-In-Ga a également été menée. Cependant, la faible substitution de l'indium par le gallium (entre 10% et 40%) dans les sols de MEA ne montre aucun changement sur les courbes ATG-ATD. Ces analyses sont semblables à celles présentées sur la **figure II-18 a.** et ne seront donc pas présentées ici.

II.4.2.2 Analyse thermique des sols de Cu-Zn-Sn

Les **figures II-19 a.** et **b.** représentent les analyses ATG-ATD des sols de Cu-Zn-Sn à base de MEA et de Trizma. Les courbes ATG-ATD des sols de Cu-Zn-Sn sont semblables à celle du sol de Cu-In à base de MEA (représentée à la **figure II-18 a.**). Les températures de début et de fin des pertes de masse restent cependant différentes.

Deux pertes de masse distinctes sont observées pour les sols de Cu-Zn-Sn : (1) une première perte de masse (de 55% dans le cas de la MEA, et de 50% dans le cas de la Trizma) est observée entre 25°C et 240°C ; (2) une deuxième perte de masse d'environ 22% (MEA) et 30% (Trizma), est comprise entre 240°C et 450°C. La première perte de masse (entre 25°C et

240°C) est caractéristique de l'étape de pré-calcination, et la deuxième perte de masse (entre 240°C et 450°C) détermine la fin de calcination des sols. La fin de calcination des sols de Cu-Zn-Sn est également accompagnée d'une réaction exothermique, révélée par ATD, et centrée autour de 404°C dans le cas de la MEA, et autour de 420°C dans le cas de Trizma.

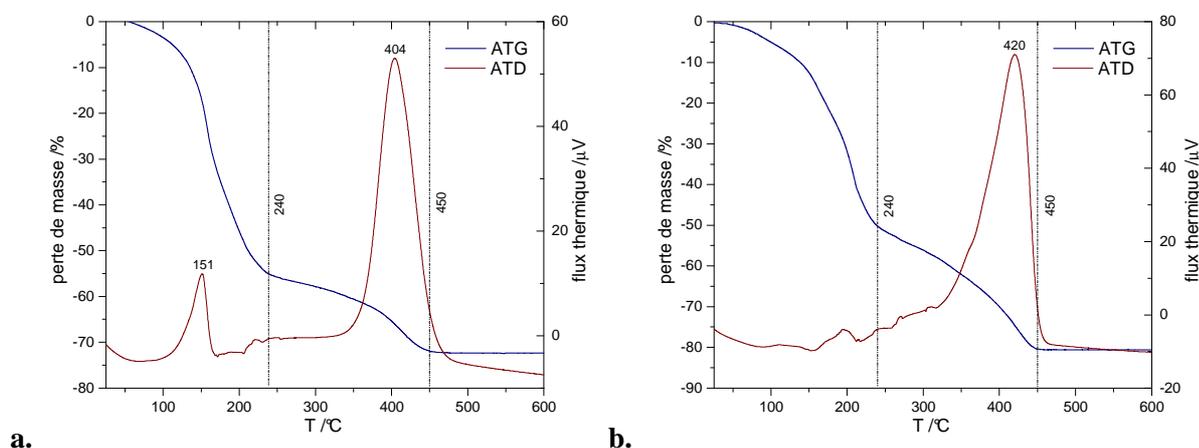


Figure II-19 : Analyse ATG-ATD des sols de Cu-Zn-Sn à partir de **a.** MEA, **b.** Trizma

L'analyse ATG-ATD des sols nous a permis d'observer leur comportement en fonction de la température. Les températures de pré-calcination, comprises entre 240°C et 270°C, ainsi que les températures de fin de calcination, comprises entre 420°C et 470°C, ont été déterminées en vue de l'élaboration de films d'oxydes. La réalisation de ces films sera détaillée dans le prochain chapitre.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la synthèse de sols destinés à la réalisation de films minces de CuInS_2 , Cu(In,Ga)S_2 , et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Dans un premier temps, des sols de Cu-In ont été formés à l'aide de DEA, et de TEA, à partir des travaux de T. Todorov *et al.* [1-3]. Par la suite, nous avons montré que l'utilisation de la MEA comme agent complexant a rendu possible une bonne incorporation du gallium dans ces sols jusqu'à 50% par substitution de l'indium.

La synthèse des sols de Cu-Zn-Sn a ensuite été développée à partir de celle des sols de Cu-In. Une étude sur le choix des précurseurs a notamment révélé la précipitation des oxydes métalliques lors de l'utilisation de chlorures. Finalement, des sols de Cu-Zn-Sn homogènes et stables ont été formés à l'aide de précurseurs d'acétates métalliques et de MEA. De plus, l'utilisation d'un nouveau complexant : la Trizma, pour la synthèse de ces sols, a été mise en évidence.

Une étude complète par spectroscopie Infrarouge a ensuite été menée sur les divers précurseurs, complexants, et sols formés pour tenter de comprendre le mécanisme de gélification et de déterminer les différents complexes métalliques formés. Cependant, la signature spectrale des différents sols reste difficile à interpréter. Le couplage avec d'autres analyses comme la spectrométrie de masse (SM), la Diffraction aux Rayons X (DRX) sur monocristaux, ou encore la RMN reste nécessaire afin de développer cette étude.

En dernier point, l'étude de la viscosité des sols ainsi que de leur stabilité thermique nous a permis d'anticiper et de prévoir les conditions de réalisation des films minces d'oxydes. Ainsi, nous avons montré que la viscosité des sols était variable en fonction de l'agent complexant utilisé. Celle-ci peut facilement être modifiée afin de rendre possible l'utilisation d'autres techniques de dépôts comme par exemple la sérigraphie. Cependant, nous avons choisi de garder la viscosité initiale des sols produits en vue de l'utilisation du "spin-coating" : technique de dépôt bien adaptée à la réalisation de films minces par voie sol-gel. Enfin, l'analyse par ATG-ATD des sols a permis de déterminer les conditions de calcination des films minces, dont la réalisation est développée dans le chapitre suivant.

II.6 Bibliographie

- [1] T. Todorov, E. Cordoncillo, J.F. Sanchez-Royo, J. Carda, P. Escribano, "CuInS₂ Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method", *Chem. Mater.* 18, **2006**, 3145
- [2] T. Todorov, L. Oliveira, J. Carda, P. Escribano, "Influence of treatment conditions on chalcopyrite films deposited at atmospheric pressure", *Phys. Status Solidi C* 5, **2008**, 3437
- [3] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, "CIGSS films prepared by sol-gel route", *Thin Solid Films* 517, **2009**, 2272
- [4] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, M.C. Lux-Steiner, "Improved performance of thin film solar cells based on Cu(In,Ga)S₂", *Thin Solid Films* 415, **2002**, 266
- [5] R. Klenk, S. Bakehe, R. Kaigawa, A. Neisser, J. Reiss, M.C. Lux-Steiner, "Optimising the open-circuit voltage of Cu(In,Ga)S₂ solar cells-design and analysis", *Thin Solid Films* 451, **2004**, 424
- [6] S. Merdes, R. Mainz, J. Klaer, A. Meerder, H. Rodriguez-Alvarez, H.W. Schock, M.C. Lux-Steiner, R. Klenk, "12.6% efficient CdS/Cu(In,Ga)S₂-based solar cell with an open circuit voltage of 879 mV prepared by a rapid thermal process", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95, **2011**, 864
- [7] A.G. Kumbhar, K. Kishore, "Redox reactions of Cu(II)-amine complexes in aqueous solutions", *Radiat. Phys. Chem.* 66, **2003**, 275
- [8] A.Y. Oral, E. Men, M.H. Aslan, E. Basaran, "The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties", *Mat. Chem. Phys.* 83, **2004**, 140
- [9] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 91, **2007**, 1199
- [10] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, "Optical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol-Gel and Sulfurization Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, **2008**, 596
- [11] K. Tanaka, N. Moritake, M. Oonuki, H. Uchiki, "Pre-Annealing of Precursors of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol-Gel Sulfurizing Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, **2008**, 598
- [12] K. Tanaka, M.Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 93, **2009**, 583
- [13] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, H. Uchiki, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells under non-vacuum condition", *Phys. Status Solidi C* 6, **2009**, 1233
- [14] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, "Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell efficiency", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95, **2011**, 838
- [15] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Nakano, Y. Fukui, H. Uchiki, "H₂S Concentration Dependence of Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Film, Prepared under Nonvacuum Condition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, **2011**, 05FB09
- [16] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Fukui, H. Uchiki, "Influence of H₂S concentration on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cells prepared by sol-gel sulfurization", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95, **2011**, 2855
- [17] G.M. Ilari, C.M. Fella, C. Ziegler, A.R. Uhl, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, "Cu₂ZnSnSe₄ solar cell absorbers spin-coated from amine-containing ether solutions", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 104, **2012**, 125
- [18] A.C. Fournier, K.L. Shafran, C.C. Perry, "A multi-technique study of the effect of aqueous aluminium speciation on hydrolytic gelation of aluminium (oxy)hydroxide", *J. Colloid Interf. Sci.* 332, **2009**, 122
- [19] M. Dalibart, L. Servant, "Spectroscopie dans l'infrarouge", *Techniques de l'ingénieur*, **2000**, P2845

- [20] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, "Structure Determination of Organic Compounds, Tables of Spectral Data, Ch. 7 IR Spectroscopy", **2000**
- [21] J. Yang, Z. Jin, T. Liu, C. Li, Y. Shi, "An investigation into effect of cationic precursor solutions on formation of CuInSe₂ thin films by SILAR method", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 92, **2008**, 621
- [22] Z. Liu, Z. Jin, W. Li, J. Qiu, "Preparation of ZnO porous thin films by sol-gel method using PEG template", *Mater. Lett.* 59, **2005**, 3620
- [23] M. Das, S.A. Shivashankar, "Synthesis, characterization and investigation of the thermal behaviour of six novel polynuclear cobalt and copper complexes for potential application in MOCVD", *Appl. Organometal. Chem.* 21, **2007**, 15
- [24] K.H. Whitmire, J.C. Hutchison, A. Gardberg, C. Edwards, "Triethanolamine complexes of copper", *Inorg. Chim. Acta.* 294, **1999**, 153
- [25] V.K. Kapur, A. Bansal, O.I. Asensio, P. Le, N.K. Shigeoka, "Fabrication of CIGS Solar Cells via Printing of Nanoparticle Precursor Inks", DOE Solar Program Review Meeting, **2004**, 135



Chapitre III

Réalisation des Films Minces d'Oxydes



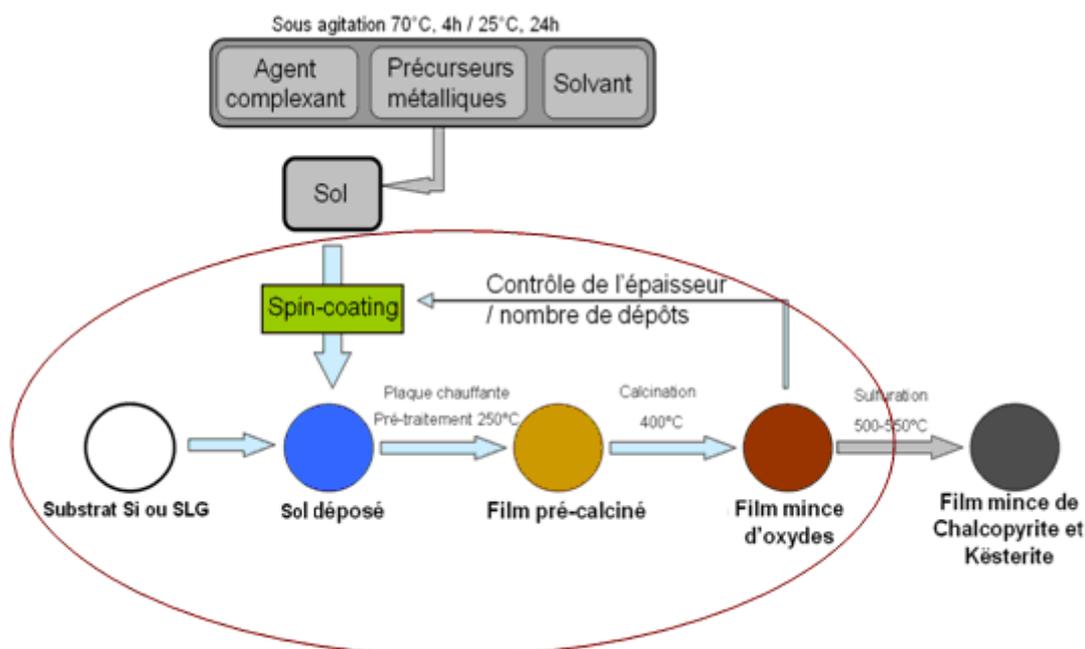
Sommaire Chapitre III

III.1 Introduction.....	p. 139
III.2 Optimisation des paramètres de dépôt.....	pp. 140-151
III.2.1 Méthode du dépôt par spin-coating.....	p. 140
III.2.1.1 Nature et préparation des substrats.....	p. 140
III.2.1.2 Protocole expérimental.....	p. 141
III.2.2 Cas du sol de Cu-In à base de DEA.....	p. 142
III.2.2.1 Etude des paramètres de dépôt.....	p. 142
III.2.2.1.1 Effet de la vitesse d'affinement.....	p. 143
III.2.2.1.2 Effet du temps d'accroche.....	p. 144
III.2.2.2 Etude du traitement thermique de pré-calcination.....	p. 145
III.2.3 Cas des sols de Cu-In à base de MEA ou de TEA, et des sols de Cu-Zn-Sn à base de MEA et de Trizma.....	p. 149
III.2.3.1 Sols de Cu-In à base de MEA.....	p. 149
III.2.3.2 Sols de Cu-In à base de TEA.....	p. 150
III.2.3.3 Sols de Cu-Zn-Sn.....	p. 151
III.3 Optimisation de l'épaisseur des films.....	pp. 152-160
III.3.1 Etude du procédé de calcination.....	p. 152
III.3.1.1 Choix du traitement thermique appliqué.....	p. 152
III.3.1.2 Calcinations successives des films.....	p. 154
III.3.2 Structures et épaisseurs finales des films d'oxydes.....	p. 154
III.3.2.1 Films d'oxydes de Cu-In à base de DEA.....	p. 155
III.3.2.2 Films d'oxydes de Cu-In et Cu-In-Ga à base de MEA.....	p. 156
III.3.2.2.1 Films d'oxydes de Cu-In.....	p. 156
III.3.2.2.2 Films d'oxydes de Cu-In-Ga.....	p. 157
III.3.2.3 Films d'oxydes de Cu-Zn-Sn.....	p. 159
III.3.2.3.1 Films d'oxydes réalisés à partir de MEA.....	p. 159
III.3.2.3.2 Films d'oxydes réalisés à partir de Trizma.....	p. 160
III.4 Caractérisations structurales des films d'oxydes..	pp. 161-170
III.4.1 Films d'oxydes de Cu-In à base de DEA.....	p. 161
III.4.2 Films d'oxydes de Cu-In et Cu-In-Ga à base de MEA.....	p. 163
III.4.2.1 Films d'oxydes de Cu-In.....	p. 163
III.4.2.2 Films d'oxydes de Cu-In-Ga.....	p. 166
III.4.3 Films d'oxydes de Cu-Zn-Sn.....	p. 168
III-5 Conclusion.....	p. 171
III-6 Bibliographie.....	p. 172

III.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à la réalisation de films minces d'oxydes de Cu-In, Cu-In-Ga, et Cu-Zn-Sn, par spin-coating à partir des sols correspondants, dont la synthèse a été décrite dans le chapitre précédent.

Ainsi, dans une première partie, nous présenterons l'optimisation des paramètres de dépôt des sols par spin-coating. La deuxième partie exposera les résultats de l'étude par diffraction de rayons X (DRX) qui nous a permis de définir les conditions expérimentales de l'étape de calcination conduisant à la formation des films minces d'oxydes métalliques. Enfin, une dernière partie sera dédiée à l'étude morphologique des films d'oxydes réalisés.



III.2 Optimisation des paramètres de dépôt

III.2.1 Méthode du dépôt par spin-coating

III.2.1.1 Nature et préparation des substrats

Deux différents types de substrat ont été utilisés pour le dépôt des sols : des substrats de silicium (Si) et des substrats de verre sodocalcique (Soda Lime Glass ou SLG). Les substrats de silicium choisis sont orientés suivant le plan cristallographique (100) ce qui facilite leur clivage. Ils ont été utilisés principalement pour l'imagerie par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) afin de quantifier l'épaisseur des couches déposées et d'analyser leurs états de surface. Ces échantillons, une fois clivés, mesurent environ 2 cm de côté. Leur épaisseur est de 600 μm . Les substrats de verre SLG sont souvent utilisés pour la réalisation et l'étude des couches minces de matériaux photo-absorbants. Le caractère amorphe du verre convient à l'analyse des couches minces par DRX tandis que leur transparence dans le domaine du proche infrarouge facilite également leur analyse par spectroscopie UV-visible-proche IR (UV-VIS-nIR). Ces substrats de verre possèdent aussi l'avantage de contenir du sodium dans leur structure. Cet élément s'avère être un dopant pour les semi-conducteurs à base de cuivre [1]. Il diffuse lors des différents traitements thermiques à travers le contact ohmique inférieur en molybdène (Mo), jusqu'au matériau photo-absorbant améliorant ainsi ses propriétés électriques. C'est le substrat le plus performant et le plus utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques de CuInS_2 , Cu(In,Ga)S_2 , et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Les substrats SLG utilisés dans ces travaux sont des disques de 1 pouce de diamètre (2.54 cm) et de 1 mm d'épaisseur.

Le nettoyage de la surface des substrats est une étape déterminante du procédé afin d'obtenir un film de bonne qualité. Il implique la réduction des contaminants qui peuvent être de diverses natures : molécules d'eau adsorbées, organiques (huiles...), et autres particules (poussières...). Chaque dépôt est effectué immédiatement après l'étape de nettoyage, ce qui permet la fabrication d'un film reproductible. Les substrats de silicium sont traités à l'acide fluorhydrique (HF) afin de retirer l'oxyde natif SiO_2 en surface. Les substrats sont plongés dans une solution de HF dilué à 3% (en masse) pendant 1 minute puis rincés dans l'eau déionisée pendant 30 sec. Ils sont ensuite séchés sous flux d'azote et subissent une déshydratation d'environ 10 minutes à 150°C. Les substrats de verre sont d'abord plongés pendant 10

minutes dans une solution “piranha”, mélange d’acide sulfurique concentré et d’eau oxygénée (1/1 en vol.). Elle permet d’éliminer tous résidus minéraux. Une fois les substrats de verre rincés à l’eau déionisée, ils subissent ensuite plusieurs immersions dans trois différents bains sous ultrasons :

- (1) dans l’acétone : dissolution des composés organiques (huiles et autres contaminants hydrophobes...),
- (2) dans l’eau déionisée : dissolution des composés hydrophiles ioniques,
- (3) et dans l’isopropanol : déshydratation complète de la surface des substrats.

III.2.1.2 Protocole expérimental

Le protocole expérimental de réalisation des films minces d’oxydes est composé de trois étapes principales, illustrées à la **figure III.1** : (1) le dépôt, (2) la pré-calcination, et (3) la calcination. Le dépôt des sols de Cu-In, Cu-In-Ga, et Cu-Zn-Sn est effectué par spin-coating sur substrat Si ou SLG. Une fois le sol déposé sur le substrat, celui-ci subit un traitement thermique sur plaques chauffantes, à 250°C sous air : c’est l’étape de pré-calcination. Le film pré-calciné est ensuite placé dans un four tubulaire, à 400°C sous air : c’est l’étape de calcination. Une fois la calcination effectuée, un film constitué d’oxydes de Cu-In, Cu-In-Ga, et de Cu-Zn-Sn est obtenu. Ce protocole est ensuite répété autant de fois que nécessaire, jusqu’à l’obtention de l’épaisseur du film désirée. Chacune des trois étapes présentées, a fait l’objet d’une optimisation particulière.

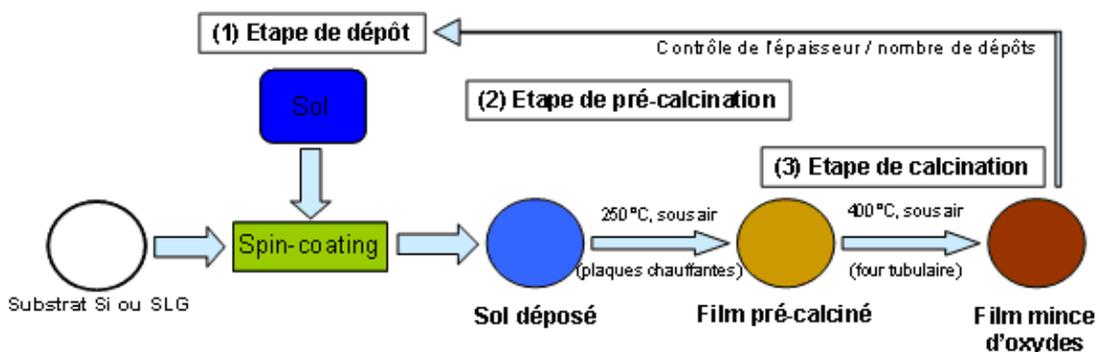


Figure III.1 : Schéma du protocole expérimental appliqué à la réalisation des films minces d’oxydes de Cu-In, Cu-In-Ga, et Cu-Zn-Sn

Dans un premier temps, l’optimisation des paramètres de dépôt (vitesse et temps) sera détaillée en fonction de l’aspect des films (homogénéité, présence de fissures, effets de bord), ainsi que de son épaisseur après l’étape de pré-calcination (250°C), et après l’étape de

calcination (400°C). L'optimisation du traitement thermique de pré-calcination sera ensuite étudié afin de produire un film pré-calciné homogène. Enfin, l'étude du traitement thermique de calcination sera présentée en dernier point, au paragraphe III.3.

III.2.2 Cas du sol de Cu-In à base de DEA

III.2.2.1 Etude des paramètres de dépôt

Les dépôts des sols ont été effectués par enduction centrifuge (spin-coating). Cette technique, que nous avons présentée précédemment (au I.5.6.1, p.69), est réalisée en 2 étapes, illustrées à la **figure III.2**. La première étape est l'étape d'accroche. Elle consiste à déposer un faible volume de sol (inférieur à 0.5 mL) au centre du substrat, puis à appliquer une rotation à faible vitesse, de l'ordre de 500 tours par minute (tr/min ou rpm). Ensuite, on réalise une étape d'affinement à vitesse plus élevée (supérieure à 1000 rpm) afin d'uniformiser la couche et d'éjecter l'excès de sol de la surface. Les paramètres de temps et de vitesse de chacune de ces deux étapes ont été optimisés dans le but de produire un film uniforme, sans défauts ni fissures. Il est à noter que ces paramètres sont également dépendants du sol ou de la solution déposée. Dans notre cas nous avons utilisé une tournette de dépôt (marque BLE) sous une hotte à flux laminaire de débit 0.4 m/sec.

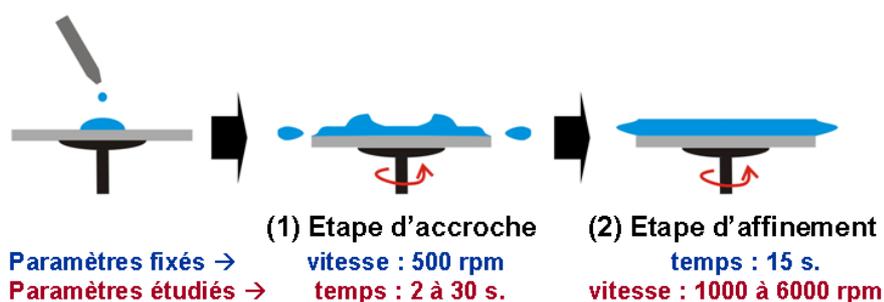


Figure III.2 : Schéma du procédé de dépôt par spin-coating appliqué aux sols formés

Deux paramètres ont été fixés. La vitesse de l'étape d'accroche : 500 rpm, s'est avérée convenable pour permettre l'adhérence du sol sur le substrat. Le deuxième paramètre gardé constant est le temps de l'étape d'affinement : 15 sec, suffisant pour retirer l'excès de sol introduit. L'épaisseur de la couche déposée, son homogénéité, et sa régularité, varient essentiellement en fonction des deux autres paramètres restant : le temps de l'étape d'accroche et la vitesse de l'étape d'affinement.

Notre objectif est d'une part, de produire des films homogènes et uniformes tout en minimisant les effets de bord, et d'autre part, de minimiser les contraintes dans les films afin d'éviter l'apparition de fissures pendant le traitement thermique de pré-calcination. Les films déposés doivent également être les plus épais possibles afin de réduire au maximum le nombre de dépôts requis pour avoir une épaisseur totale proche du micromètre, (épaisseur permettant d'absorber efficacement la lumière dans les films minces à structure chalcopyrite et k esterite).

III.2.2.1.1 Effet de la vitesse d'affinement

La **figure III-3** montre l'évolution de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de rotation de l'étape d'affinement. Le temps de l'étape d'accroche est fix     2 sec. Les températures des traitements thermiques ont été fix  es   250 C pour la pré-calcination, et 400 C pour la calcination.

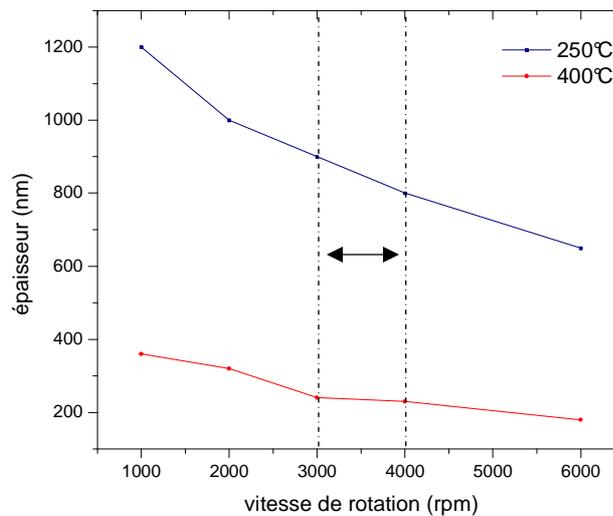


Figure III-3 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de rotation de l'affinement

Les effets de bords s'avèrent trop importants lorsque la vitesse est inférieure   3000 rpm, tandis qu'une vitesse supérieure   4000 rpm donne une couche plus faible en épaisseur (inférieure   800 nm pour le film pré-calcini     250 C, et inférieure   200 nm pour le film calcini     400 C). Les meilleurs compromis pour des effets de bords minimisés et une épaisseur maximale (comprise entre 800 nm et 900 nm pour les films pré-calcini s, et comprise entre 230 nm et 240 nm pour les films calcini s), ont été obtenus pour une vitesse située entre 3000 et 4000 rpm. Les micrographies effectuées par MEB des films déposés avec

une vitesse de 3000 rpm et 4000 rpm, et traités thermiquement aux températures de 250°C et 400°C sont représentées aux **figures III-4 a., b., c. et d.**

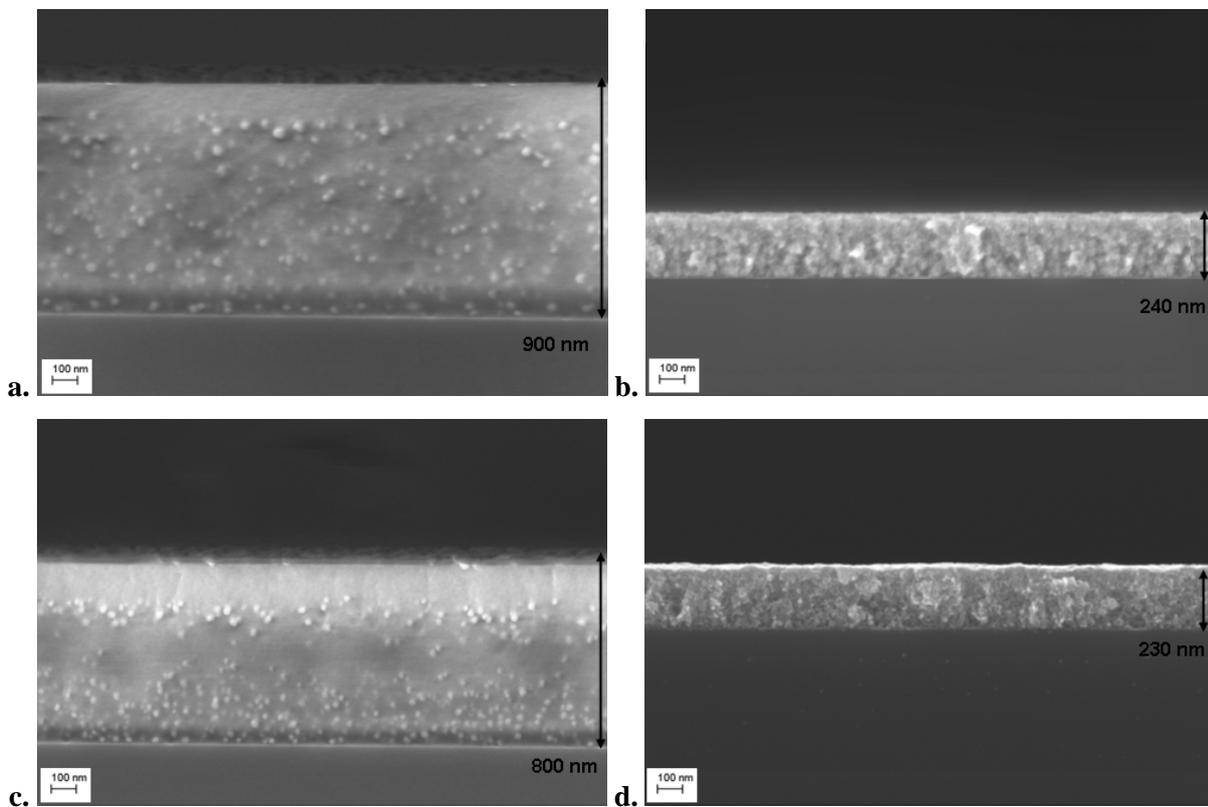


Figure III-4 : Micrographies MEB (X 50 000) de la section des films déposés à : **a.** 3000 rpm, (250°C) **b.** 3000 rpm, (400°C) **c.** 4000 rpm, (250°C) **d.** 4000 rpm, (400°C)

III.2.2.1.2 Effet du temps d'accroche

La **figure III-5** montre l'évolution de l'épaisseur du film pré-calciné à 250°C, et calciné à 400°C, en fonction du temps de l'étape d'accroche. L'étape d'affinement est fixée à 4000 rpm pendant 15 sec. D'autres essais ont été effectués pour une vitesse d'affinement de 3000 rpm. Cependant ces tentatives sont restées vaines car les films obtenus étaient irisés.

Les effets de bords sont également déterminants. En effet, les seules couches homogènes qui possèdent des effets de bords minimisés sont celles possédant un temps inférieur ou égal à 10 sec. Ainsi, les films retenus pour leur qualité optimale sont ceux déposés à 500 rpm pour un temps compris entre 2 sec et 10 sec. Un temps de 10 sec a donc été choisi car il permet d'obtenir le film homogène le plus épais : d'une épaisseur de 1000 nm,

après l'étape de pré-calcination à 250°C, et de 320 nm, après l'étape de calcination à 400°C. Les micrographies effectuées par MEB aux figures III-6 a. et b. représentent ce film.

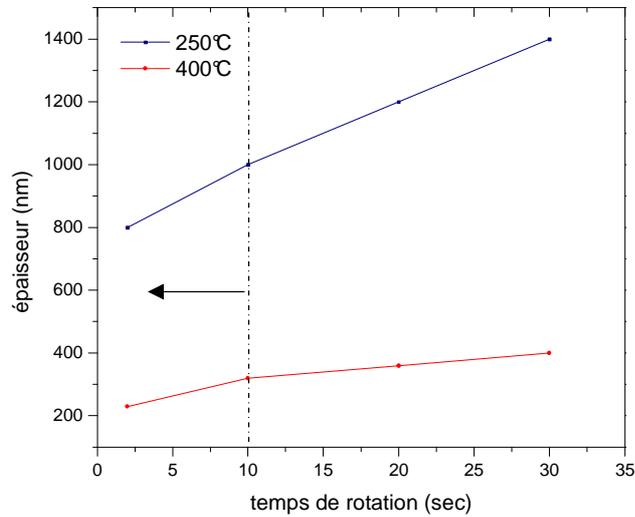


Figure III-5 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction du temps de l'étape d'accroche

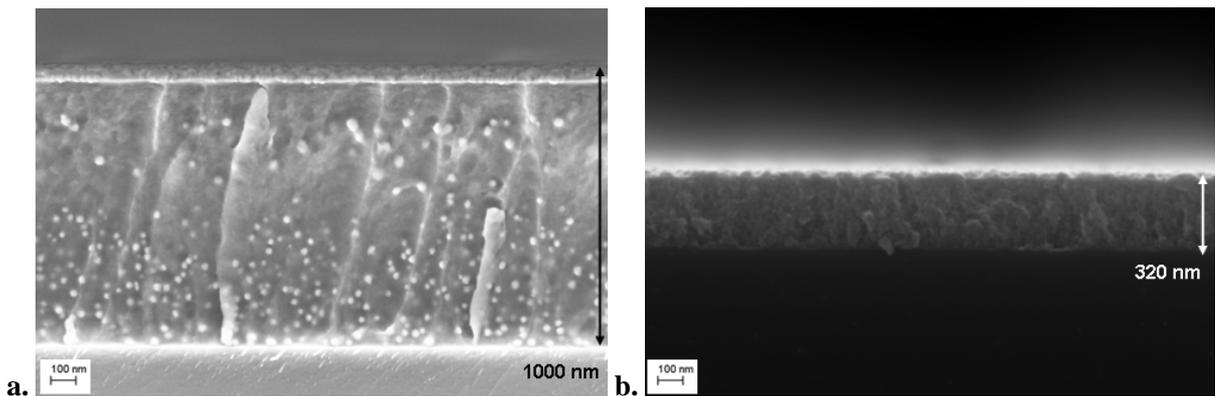


Figure III-6 : Micrographies MEB (X 50 000) de la section du film déposé à 500 rpm pendant 10 sec puis à 4000 rpm pendant 15 sec : a. à 250°C et b. à 400°C

L'optimisation des paramètres de spin-coating pour le sol de Cu-In à base de DEA a donc permis de produire des films homogènes et épais selon les conditions suivantes : une étape d'accroche de 500 rpm pendant 10 sec et une étape d'affinement de 4000 rpm pendant 15 sec.

III.2.2.2 Etude du traitement thermique de pré-calcination

Une fois le sol déposé, l'échantillon subit un traitement thermique sur plaques chauffantes. Cette étape de pré-calcination permet de fixer le film sur le substrat, tout en

initiant sa calcination. Les paramètres de pré-calcination ont été optimisés à l'aide du sol de Cu-In à base de DEA. Ils constituent une étape déterminante pour obtenir un film sans défauts ni fissures. Les plaques chauffantes utilisées peuvent atteindre une température maximale de 310°C. Nous avons alors choisi de mener cette étude en faisant varier la température entre 150°C, et 300°C par pas de 50°C. Les tests présentés ci-dessous vont nous permettre de justifier le traitement de pré-calcination effectué à 250°C dans la partie précédente.

Les tests d'optimisation du traitement thermique ont tout d'abord été effectués visuellement. Un changement de couleur du film est observé en fonction de la température entre 150°C et 250°C. La **figure III-7** montre trois substrats de verre où sont déposés trois couches (de façon à avoir suffisamment de matière pour les analyses DRX) ayant subi des traitements thermiques respectifs (de gauche à droite) à 150°C, 200°C et 250°C. Le film d'une couleur légèrement bleu à 150°C passe à un rouge-brun à 200°C puis à un marron très foncé à 250°C. Cette variation de couleur en fonction de la température est également relevée dans les travaux de T. Todorov *et al.* [2].



Figure III-7 : Films contenant 3 couches de sol de Cu-In à base de DEA, et ayant subi des traitements thermiques sur plaques chauffantes (de gauche à droite) à 150°C, 200°C, et 250°C

A une température de 150°C, seul le solvant (éthanol et eau) est évaporé. Les figures **III-8 a.** et **b.** représentent les diffractogrammes des films recuits à 200°C et 250°C. Le film traité à 200°C présente une phase cristalline identifiée comme étant du cuivre métallique. Le film traité à 250°C est également amorphe bien que l'on distingue un pic de diffraction de faible intensité et mal résolu, centré sur la position $2\theta = 36^\circ$ pouvant être attribué à un pic de diffraction d'un oxyde de cuivre : Cu_2O . Cette même observation a été faite par T. Todorov *et al.* [2] pour des températures plus élevées entre 250°C et 350°C. Le cuivre présent dans le sol au degré d'oxydation (I) ou (II) serait réduit à son état métallique de degré d'oxydation (0) par l'oxydation de la partie organique contenu dans le sol. Ensuite, l'augmentation de la température conduirait à l'oxydation du cuivre métallique en oxyde de cuivre (I) ou (II) produisant ainsi une nouvelle phase amorphe.

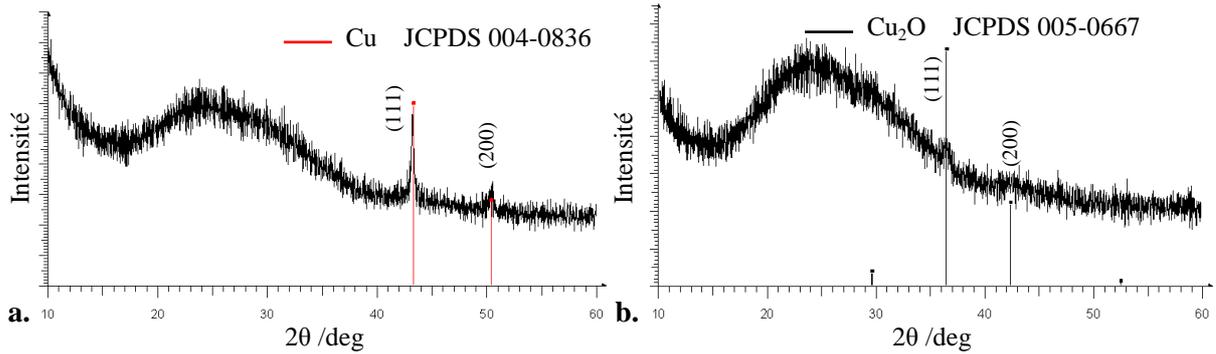


Figure III-8 : Diffractogrammes des films recuits à **a.** 200°C et **b.** 250°C

Si l'on considère les analyses thermiques ATD-ATG effectuées sur les sols au chapitre II, une température de pré-calcination à 250°C coïncide avec les températures de fin de la première perte de masse (relevées entre 240°C et 270°C pour l'ensemble des sols synthétisés), ce qui confirme dans un premier temps le choix de cette température.

Après avoir étudié le comportement du film en fonction de la température de pré-calcination, différents types de défauts sur les films pré-calcinés ont été observés lorsqu'une seule plaque chauffante est utilisée pour effectuer le traitement thermique. Les photos prises sur plusieurs échantillons aux **figures III-9 a., b., et c.**, représentent les défauts observés. Par exemple, les observations ont montré qu'une première température supérieure à 200°C était trop élevée et induisait la formation de cratères dans le film (**figure III-9 a.**). Ces défauts sont dus à la coalescence de microgouttelettes de solvants laissant apparaître des trous dans le film lors de l'évaporation. L'autre défaut observé est le craquellement des bords (**figure III-9 b.**) provoqué soit à une température de 300°C soit par un refroidissement trop rapide. Cette fissuration des bords se propage de manière progressive, donnant lieu à une délamination totale du film au bout de quelques heures (**figure III-9 c.**).



Figure III-9 : Défauts observés sur les films : **a.** cratères, **b.** fissuration des bords, **c.** délamination

Un traitement thermique à l'aide de deux plaques chauffantes a donc été envisagé afin de minimiser les défauts observés sur les films pré-calcinés. Le traitement thermique appliqué en trois étapes est le suivant : 150°C – 1 min / 250°C – 1 min / 150°C – 2 min (**figure III.10**) Le premier palier effectué à 150°C pendant 1 minute sert à l'évaporation du solvant et permet d'éviter la formation des gouttes induisant les cratères. Le deuxième palier, effectué à 250°C pendant 1 minute, est l'étape de pré-calcination du film. Enfin, le dernier palier, effectué à 150°C pendant 2 minutes, permet un refroidissement plus lent afin de libérer les contraintes mécaniques induites par l'étape de pré-calcination et ainsi d'éviter la fissuration du film. Le film qui en résulte est représenté à la **figure III-11**, il apparaît sans défauts ni fissures, et transparent avec une légère teinte brune. Les effets de bords sont minimes et réguliers.

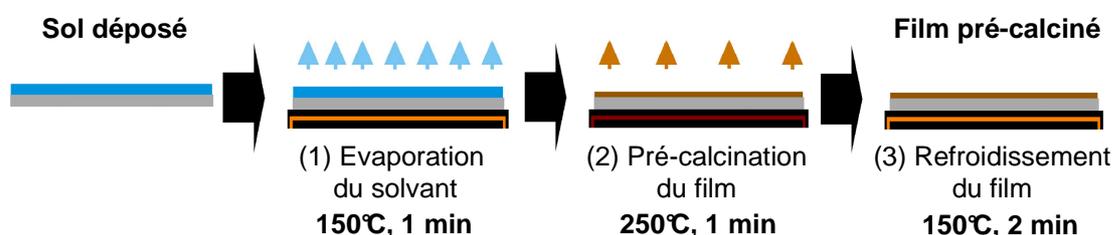


Figure III.10 : Schéma représentant le traitement thermique de pré-calcination effectué sur les films après dépôt du sol



Figure III-11 : Photographie d'un film constitué d'un dépôt optimisé de sol de Cu-In à base de DEA

Le traitement thermique de pré-calcination présenté ci-dessus a été optimisé pour le sol de Cu-In à base de DEA. Il a également été utilisé pour la pré-calcination de l'ensemble des sols déposés que nous avons synthétisés.

III.2.3 Cas des sols de Cu-In à base de MEA ou de TEA, et des sols de Cu-Zn-Sn à base de MEA et de Trizma

III.2.3.1 Sols de Cu-In à base de MEA

De la même manière que cela a été fait pour les sols à base de DEA, des tests de dépôt (étape d'accroche et étape d'affinement) ont également été effectués sur les sols de Cu-In à base de MEA. Les principales observations sont illustrées aux **figures III-12 a., b., c., et d.** Nous avons observé que des vitesses d'affinement inférieures à 4000 rpm provoquent un aspect auréolé très irrégulier (**figure III-12 a.**) ; tandis que des temps d'accroche supérieurs à 2 secondes provoquent des fissures sur l'ensemble de la surface imprégnée (**figures III-12 b. et c.**). Le dépôt qui ne présente aucune fissure ni défaut, et des effets de bords très fins, possède les paramètres de spin-coating suivant : 500 rpm pendant 2 sec pour l'étape d'accroche, puis 4000 rpm pendant 15 sec pour l'étape d'affinement (**figure III-9 d.**).

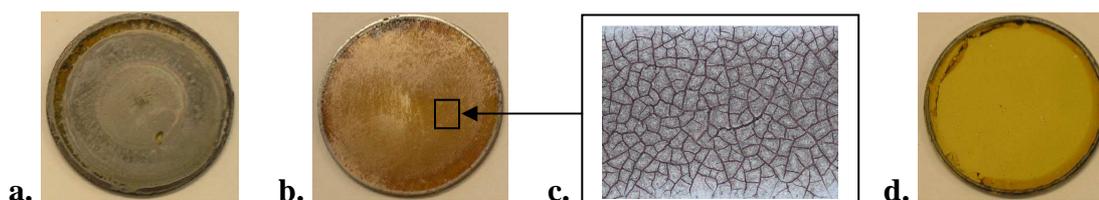


Figure III-12 : Photographies de films formés à partir d'un sol de Cu-In à base de MEA a. aspect auréolé, b. présence de fissures, c. grossissement de b. X20 (microscope optique) d. film optimisé

Les figures **III-13 a.** et **b.** représentent les micrographies de la section transverse du film de Cu-In à base de MEA sur un substrat de silicium traité à 250°C (film pré-calciné), et à 400°C (film calciné). Ce film possède une épaisseur plus faible (de 900 nm pour le film pré-calciné à 250°C et de 260 nm pour le film calciné à 400°C que celui réalisé à partir de DEA étant donné que le temps d'accroche est plus faible. Le film calciné à 400°C présente une surface différente, des sphères d'environ 200 nm de diamètre sont visibles à la surface du film. La nature de ces sphères sera étudiée au paragraphe III.3 de ce chapitre.

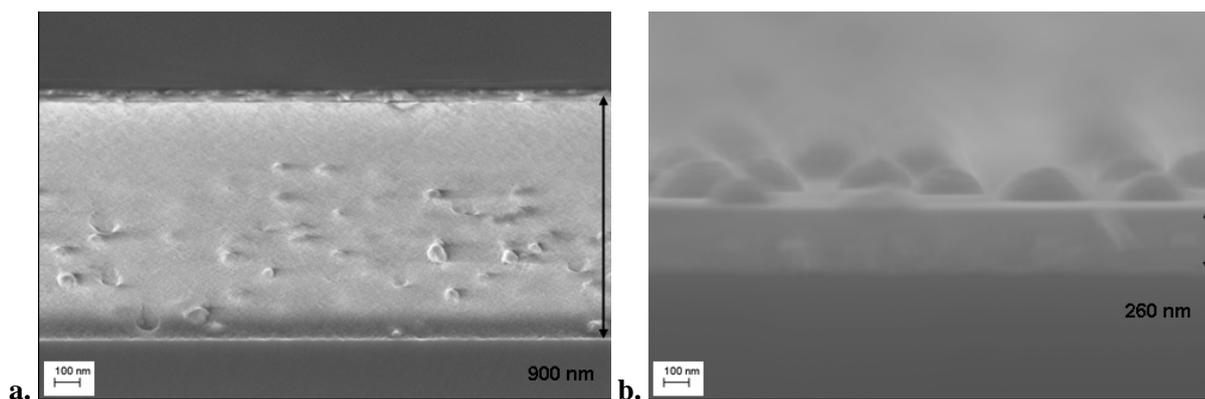


Figure III-13 : Micrographies MEB (X 50 000) de la section du film déposé à 500 rpm pendant 2 sec. puis à 4000 rpm pendant 15 sec. : **a.** pré-calciné à 250°C et **b.** calciné à 400°C

La réalisation des films d'oxydes de Cu-In-Ga a été basée sur les mêmes paramètres de dépôt et de recuit que les sols de Cu-In à base de MEA pour la seule raison que ces sols sont simplement issus d'une substitution partielle de l'indium par le gallium et sont constitués du même liant. Les dépôts de ces sols ont d'ailleurs montrés les mêmes aspects et présentent des épaisseurs du même ordre de grandeur (d'environ 250 nm pour les films calcinés).

III.2.3.2 Sols de Cu-In à base de TEA

Les tests de dépôt du sol de Cu-In à base de TEA ont également été effectués. La **figure III-14** représente les films déposés et recuits pour des temps de 1, 2, et 10 minutes (disposés en ligne) et pour des températures de 150, 200, 250, et 300°C (disposés en colonne). Le changement de phase, décrit lors de l'étude du sol à base de DEA, est également observé et est associé à un changement de couleur du film. Les films recuits à 200°C pendant 2 et 10 minutes montrent l'apparition de cuivre métallique rouge et les films recuits à 250°C et 300°C témoignent de la nouvelle phase amorphe par leur éclaircissement.

Nous n'avons pas réussi à déposer les sols à base de TEA sans défauts (pour les paramètres de dépôt suivant : 500 rpm, 2 sec., puis 4000 rpm, 15 sec.). L'apparition de nombreux cratères, dus à l'évaporation du solvant est clairement visible sur tous les films à la **figure III-14**. De plus, une délamination des films recuits à 250°C et 300°C intervient dès le premier dépôt (alors que plusieurs dépôts sont nécessaires à la réalisation d'un film d'oxydes d'une épaisseur proche de 1µm). Le sol à base de TEA ne présente donc aucun avantage car il produit des films fragiles avec de nombreux défauts. Sa viscosité et/ou sa composition sont

peut être inappropriées. Une des solutions envisagée serait, par exemple, de former un sol en diminuant le volume de liant introduit (plus important dans le cas de la TEA).

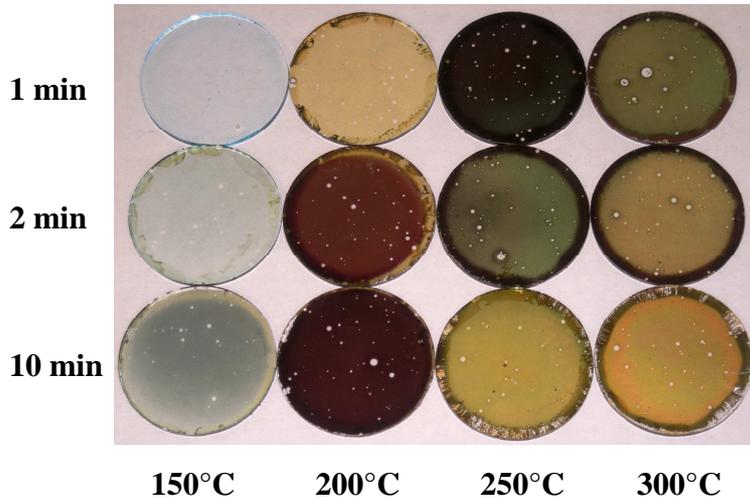


Figure III-14 : Films de Cu-In formés à partir du sol de TEA recuits à 1, 2, et 10 min (lignes) et à 150, 200, 250 et 300°C (colonnes)

L'étude réalisée sur le dépôt des sols de Cu-In à base de DEA ou de MEA, a permis la réalisation de films d'oxydes homogènes, sans défauts ni fissures. Nous avons donc choisi d'abandonner l'utilisation des sols de Cu-In à base de TEA dans la mesure où l'application des autres sols donne de meilleurs résultats. Par la suite, nous nous concentrerons donc sur l'élaboration de films minces de chalcopyrites (CuInS_2 et Cu(In,Ga)S_2) à l'aide des sols à base de DEA et de MEA.

III.2.3.3 Sols de Cu-Zn-Sn

Les films d'oxydes de Cu-Zn-Sn réalisés à partir des sols à base de MEA et de Trizma ont été déposés avec les mêmes paramètres que les sols de Cu-In à base de MEA :

- paramètres de dépôt : 500 rpm – 2 sec et 4000 rpm – 15 sec,
- et paramètres de pré-calcination : 150°C – 1 min / 250°C – 1 min / 150°C – 2 min,

ce qui permet l'obtention de films de bonnes qualités. Les épaisseurs mesurées par MEB montrent des couches, de l'ordre de 200 nm d'épaisseur dans le cas de la MEA, et de l'ordre de 100 nm d'épaisseur dans le cas de la Trizma.

III.3 Optimisation de l'épaisseur des films

Les paramètres de dépôt et de recuit ont été optimisés avec succès pour la plupart des sols étudiés, à l'exception des sols de Cu-In à base de TEA. Nous allons maintenant nous intéresser à l'optimisation de l'épaisseur de ces films. En effet, plusieurs dépôts sont nécessaires pour avoir un film d'une épaisseur finale de l'ordre du micron. Premièrement, nous discuterons du procédé de calcination appliqué aux films pré-calcinés. Une seconde partie sera ensuite dédiée à l'analyse structurale de ces films par DRX ainsi qu'à la détermination de l'épaisseur finale des films d'oxydes par imagerie MEB.

III.3.1 Etude du procédé de calcination

III.3.1.1 Choix du traitement thermique appliqué

Le traitement thermique appliqué aux films recuits est représenté à la **figure III-15**. Cette calcination est effectuée sous air dans un four tubulaire. Les temps de montée en température et de palier ont été optimisés afin de réduire au mieux le temps du traitement thermique.

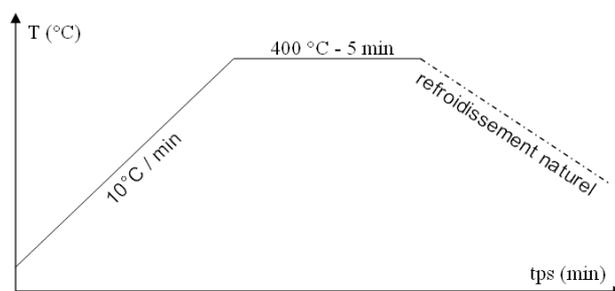


Figure III-15 : Traitement thermique de calcination appliqué aux films après recuit

La température de calcination a été fixée à 400°C pour différentes raisons. Tout d'abord, les analyses thermiques ATG-ATD des différents sols, présentées dans le chapitre II (au II.4.2 p.127) montrent des fins de calcination à partir de 420°C dans le cas du sol de Cu-In à base de MEA et à partir de 450°C pour les autres sols. Ces températures de calcination sont souvent légèrement plus faibles lorsque le sol est sous la forme d'une couche mince que celles indiquées par l'analyse thermique [2]. De plus un traitement thermique effectué dans un four étant beaucoup plus long qu'un traitement sur plaque chauffante. Ce fait soutient la supposition que la calcination puisse être totale à 400°C.

Une étude DRX a ensuite été effectuée sur un sol de Cu-In déposé par spin-coating, pré-calciné à 250°C, puis calciné à différentes températures entre 300°C et 550°C (par pas de 50°C) pendant 5 minutes. Les diffractogrammes correspondants sont réunis à la **figure III-16**. Ceux représentés en noir sont caractéristiques d'une phase amorphe tandis que ceux en rouge montrent la présence de phases cristallines. Les pics de diffraction observés sont caractéristiques de l'oxyde d'indium In_2O_3 (JCPDS 006-0416) (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La cristallisation de In_2O_3 est légèrement visible dès 450°C. Cette température correspond à celle du pic exothermique de l'analyse ATD faite sur ce sol (au II.4.2.1 p.128). La fin de calcination des sols de Cu-In étant caractérisée par ce pic exothermique vers 450°C, la température de calcination doit donc être proche de cette valeur. Cependant l'oxyde d' In_2O_3 sous sa forme cristallisée est difficile à convertir lors de l'étape de sulfuration comme indiqué par M. Kaelin *et al.* [3]. Pour ces raisons, nous avons choisi de privilégier une température en dessous du seuil de cristallisation d' In_2O_3 afin de préserver l'état amorphe du film calciné, température que nous avons fixée à 400°C à la vue des résultats DRX.

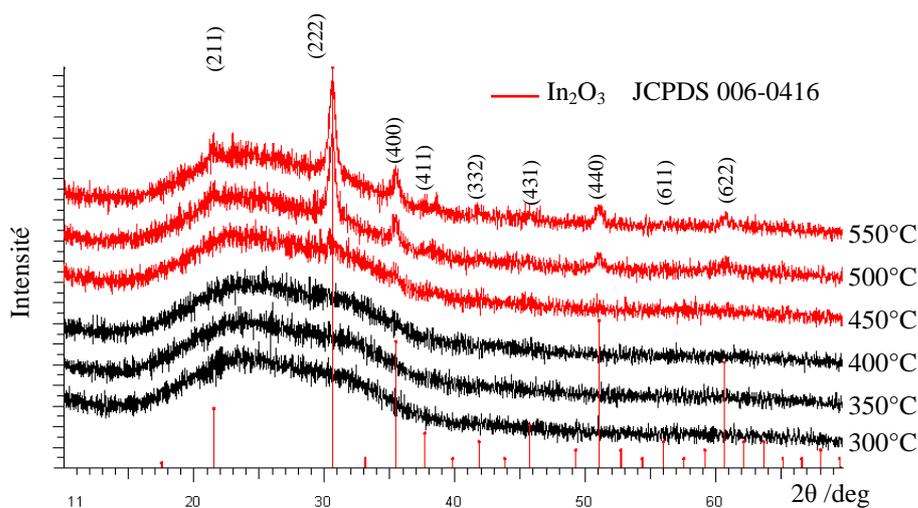


Figure III-16 : Diffractogrammes relatifs aux dépôts de Cu-In à base de DEA calcinés entre 300°C et 550°C

Une dernière raison justifie le choix de la valeur de la température de calcination. En effet, le contact ohmique inférieur, en molybdène (matériau sélectionné en premier choix dans le cadre de ces travaux), se dégrade pour une température supérieure à 400°C, sous air. Une étude en fonction de la température montre une oxydation rapide à partir de 450°C des films minces de molybdène (voir au chapitre V) provoquant une délamination totale du film mince d'oxydes. Enfin, la température de calcination, fixée à 400°C, est en adéquation avec la littérature. En effet, les travaux de T. Todorov *et al.* [2, 4, 5] effectuent également les

calcinations, de leurs sols de Cu-In, à 350°C [2], 380°C [4] et 390°C [5] sur plaques chauffantes.

III.3.1.2 Calcinations successives des films

Les films d'oxydes constitués d'un seul dépôt possèdent une épaisseur comprise entre 200 nm et 300 nm. Cependant, une épaisseur proche de 1µm est requise pour une absorption efficace de la lumière. Plusieurs dépôts sont donc nécessaires. Des tests de 2 à 3 dépôts avec des traitements thermiques de pré-calcination à 250°C ont tout d'abord été effectués suivi d'un seul traitement thermique de calcination à 400°C, dans le but de limiter le nombre de traitement thermique. Cependant, une seule calcination finale donne des films fissurés. Les images MEB d'un film de Cu-In à base de DEA aux **figures III-17 a.** et **b.** montrent des fissures de 1 à 10 µm de large pour trois dépôts successifs, suivis d'une seule calcination (à 400°C). Ces fissures peuvent être attribuées à un coefficient d'expansion thermique plus élevé du film que celui du verre [4]. La seule solution que nous avons trouvée pour éviter la fissuration des films a été d'effectuer des calcinations à 400°C après chaque dépôt et recuit. De ce fait, le dépôt suivant est appliqué sur un film oxydé et stable. Ce procédé mis au point à l'aide du sol de Cu-In à base de DEA a ensuite été étendu avec succès aux autres sols.

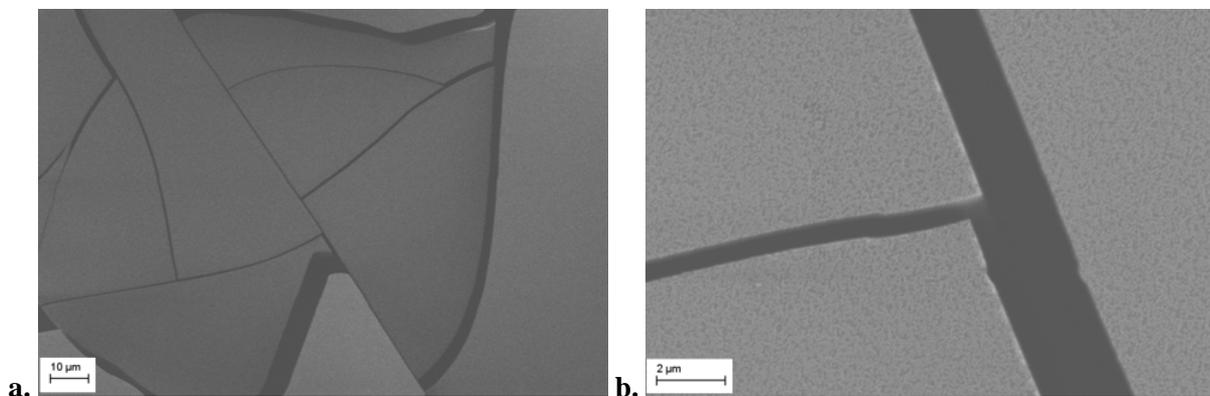


Figure III-17 : Micrographies MEB des fissures observées sur un film de Cu-In constitué de 3 dépôts calcinés simultanément à 400°C sur substrat de verre **a.** X 750 et **b.** X 6 500

III.3.2 Structures et épaisseurs finales des films d'oxydes

La température de calcination a été fixée à 400°C. Ce traitement thermique effectué dans un four tubulaire est nécessaire entre chaque dépôt. Nous allons maintenant nous intéresser à la structure ainsi qu'à l'épaisseur finale des films d'oxydes réalisés.

III.3.2.1 Films d'oxydes de Cu-In à base de DEA

En faisant varier le nombre de dépôts successifs (1 à 5), nous avons modulé l'épaisseur du film d'oxydes de Cu-In dans le cas du sol à base de DEA. La **figure III-18** représente les différents substrats de verre sur lesquels ont été déposés puis calcinés successivement 1 couche à 5 couches de sol. Comme attendu, la modulation du nombre de couches influe clairement sur la couleur du film et donc sur son pouvoir photo-absorbant.



Figure III-18 : Films d'oxydes de Cu-In composés (de gauche à droite) de 1 à 5 dépôts

Les micrographies MEB effectuées de la section transverse d'un film d'oxydes constitué de 3 dépôts et 5 dépôts sont représentées aux **figures III-19 a.** et **b.**. Ces images montrent un film dense ainsi que des dépôts homogènes en épaisseur. Les épaisseurs mesurées sont d'environ 950 nm pour le film constitué de 3 couches (3c) et d'environ 1700 nm pour le film constitué de 5 couches (5c). Ces épaisseurs sont directement proportionnelles au nombre de couches déposées (l'épaisseur mesurée sur une seule couche étant de 320 nm), ce qui témoigne non seulement d'une bonne qualité de dépôt mais aussi d'une grande reproductibilité. Idéalement, la couche mince du matériau photo-absorbant doit être de l'ordre de 1 μm , nous avons donc choisi pour la prochaine étape de sulfuration de sélectionner les substrats constitués de 3 à 5 dépôts.

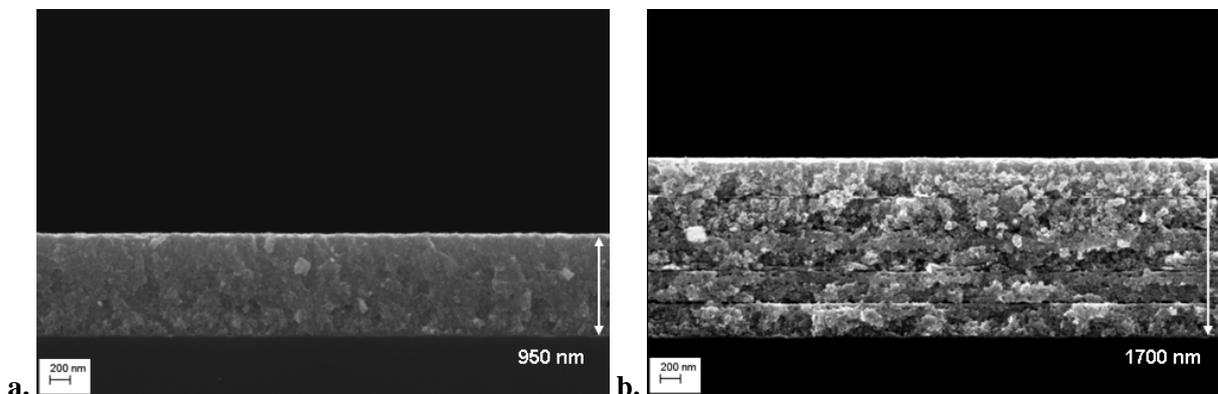


Figure III-19 : Micrographies MEB (X 20 000) des films d'oxydes de Cu-In sur substrats de silicium composés de **a.** 3 couches (3c) et **b.** 5 couches (5c)

Ces échantillons ont été analysés par DRX. La **figure III-20** représente les diffractogrammes des films minces composés de dépôts successifs de plusieurs couches de sol (1c à 5c). Nous pouvons observer que la cristallisation de l'oxyde d'indium (III) In_2O_3 apparaît dès le deuxième dépôt. De l'oxyde de cuivre (II) CuO cristallisé est également présent (pic de diffraction à $2\theta = 39^\circ$) caractéristique de la phase ténorite. Cette étude montre que la cristallisation d'oxyde d'indium et d'oxyde de cuivre peut difficilement être évitée lorsque l'on multiplie le nombre de dépôts. L'observation, sur les diffractogrammes, de phases cristallines peut être due, soit à une plus grande quantité de matière (film plus épais), soit à l'addition de traitements thermiques de calcination à 400°C , sous air, entre chaque dépôt. Cette dernière hypothèse semble la plus probable car la phase cristallisé d' In_2O_3 est tout de même observée sur le film constitué d'un seul dépôt (à partir de 450°C) à la **figure III-16**. Nous verrons par la suite si la cristallisation d' In_2O_3 est un problème pour sa conversion en CuInS_2 lors de l'étape de sulfuration [3].

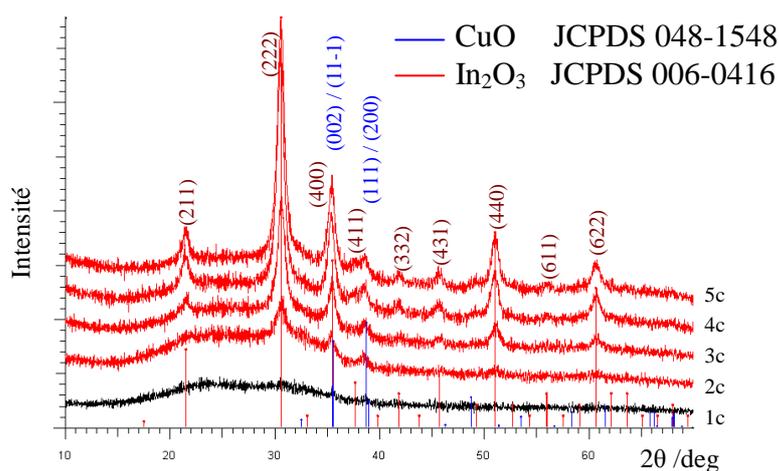


Figure III-20 : Diffractogrammes des films d'oxydes de Cu-In composés de 1 couche (1c) à 5 couches (5c) à base de DEA

III.3.2.2 Films d'oxydes de Cu-In et Cu-In-Ga à base de MEA

III.3.2.2.1 Films d'oxydes de Cu-In

Dans le cas des films d'oxydes de Cu-In réalisés à partir du sol de MEA, le dépôt de plusieurs couches est plus difficile à effectuer. Des films contenant jusqu'à 3 couches de sol ont été réalisés tout en préservant un film sans défauts ni fissures. Cependant, si le nombre de dépôt est supérieur à 3, le film apparaît fissuré. Les films d'oxydes les plus épais à base de MEA ont donc été obtenus avec trois dépôts. Les micrographies MEB du film d'oxydes de Cu-In constitué de 3 dépôts sur substrat Si, sont représentées aux **figures III-21 a.** et **b.** Le

film constitués de 3 dépôts présente une épaisseur d'environ 750 nm, ce qui est proportionnel avec l'épaisseur d'un film constitué d'un seul dépôt (environ 260 nm) représenté à la **figure III-10 b.** La surface de ce film présente également des sphères d'une centaine de nanomètres de rayon. La nature de ces sphères est étudiée au paragraphe III.3.

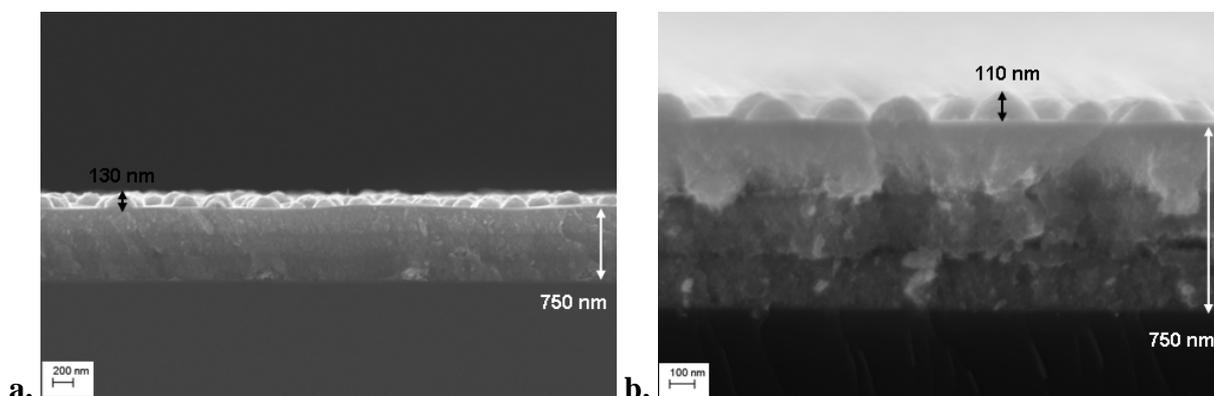


Figure III-21 : Micrographies MEB de la section d'un film d'oxydes de Cu-In constitué de 3 couches à base de MEA sur substrat de silicium **a.** X 20 000 et **b.** X 50 000

Les diffractogrammes à la **figure III-22** représentent les films oxydés constitués de 1 à 3 dépôts de sol de Cu-In à base de MEA. Ces films sont de nature amorphe. Seul le film constitué de 3 couches montre un pic de diffraction mal résolu et de faible intensité, centré sur $2\theta = 31^\circ$ que l'on peut attribuer à l'oxyde d'indium In_2O_3 .

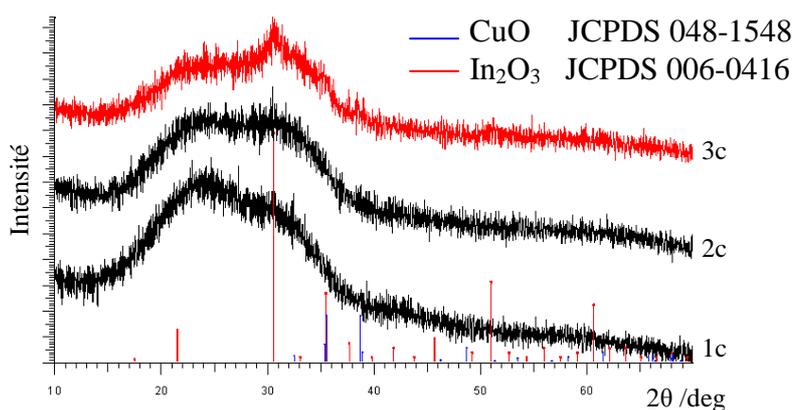


Figure III-22 : Diffractogrammes des films d'oxydes de Cu-In composés de 1 couche (1c) à 3 couches (3c) à base de MEA

III.3.2.2.2 Films d'oxydes de Cu-In-Ga

Des films d'oxydes similaires, constitués à partir de 3 dépôts et 3 calcinations successives, ont été réalisés dans le cas des sols de Cu-In-Ga à base de MEA, pour des taux de

gallium compris entre 10% et 40%. Les micrographies, représentées aux figures **III-23 a.** et **b.**, montrent la section du film d'oxydes de Cu-In-Ga (contenant un taux de gallium de 20%), constitués de 3 dépôts sur substrat de silicium. L'épaisseur de ces films est comprise entre 660 et 680 nm. Les sphères présentes en surface du film de Cu-In à base de MEA ne sont pas visibles en présence de gallium dans le film.

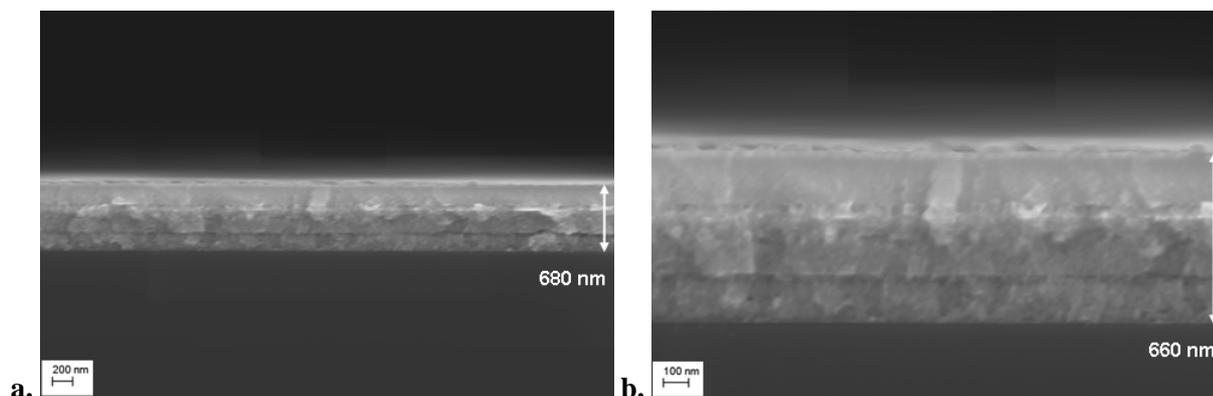


Figure III-23 : Micrographies MEB de la section d'un film d'oxydes de Cu-In_(1-x)-Ga_(x) (x = 0.2) constitué de 3 couches à base de MEA sur substrat de silicium **a.** X 20 000 et **b.** X 50 000

Les diffractogrammes à la **figure III-24** représentent les films oxydés de Cu-In_(1-x)-Ga_(x) constitués de 3 dépôts pour x = 0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; et 0.4. Cette étude montre que ces films sont en majeure partie amorphe. Les phases cristallines d'In₂O₃ et de CuO sont présentes en très petites quantités. Par exemple, un pic de diffraction faiblement résolu, centré à 2θ = 31°, et caractéristique de In₂O₃, est visible pour x = 0.1. On peut également observer un autre pic de diffraction de faible intensité, centré à 2θ = 39°, et caractéristique de CuO pour x = 0.2. Aucune phase cristallisée d'oxyde de Ga, Ga₂O₃, n'a été observée.

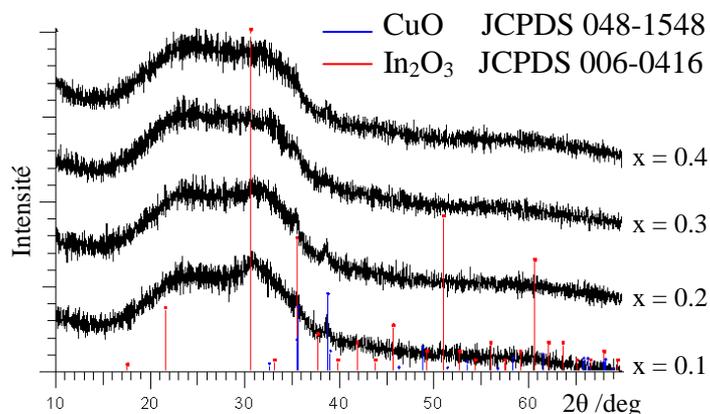


Figure III-24 : Diffractogrammes des films d'oxydes de Cu-In composés de 1 couche (1c) à 3 couches (3c) à base de MEA

III.3.2.3 Films d'oxydes de Cu-Zn-Sn

III.3.2.3.1 Films d'oxydes réalisés à partir de MEA

Les films d'oxydes de Cu-Zn-Sn réalisés à partir de MEA sont également composés de 3 dépôts. Des problèmes similaires au cas des films d'oxydes de Cu-In à base de MEA ont été observés : de nombreuses fissures apparaissent sur les films plus épais. Les **figures III-25 a.** et **b.** représentent les micrographies de la section transverse d'un film de Cu-Zn-Sn à base de MEA constitué de 3 dépôts sur substrats de silicium. L'épaisseur totale mesurée est d'environ 640 nm ce qui donne un ordre de grandeur de 200 nm par dépôt.

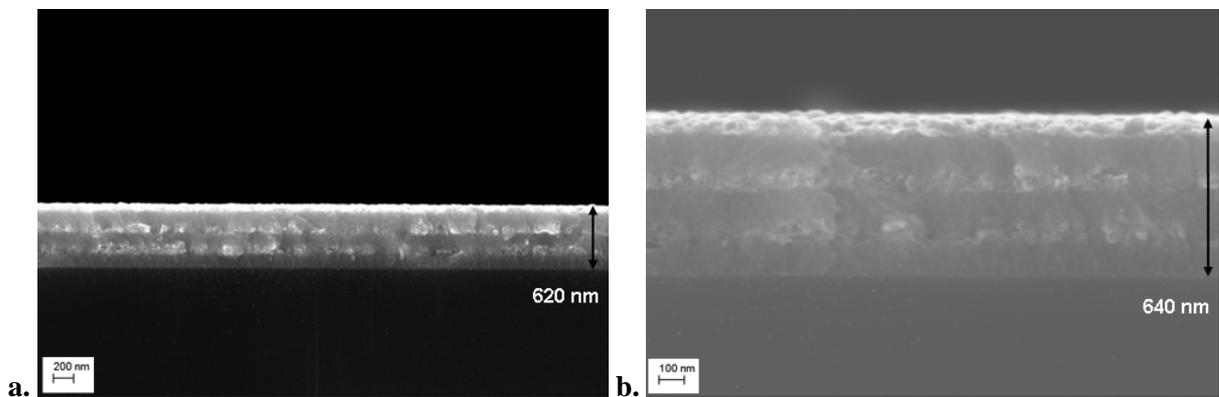


Figure III-25 : Micrographies MEB de la section d'un film d'oxydes de Cu-Z-Sn constitué de 3 couches à base de MEA sur substrat de silicium **a.** X 20 000 et **b.** X 50 000

Le diffractogramme représentant ce film à la **figure III-26** montre son état majoritairement amorphe. Des pics de diffraction, mal définis, sont tout de même observables vers $2\theta = 31^\circ$ et vers $2\theta = 39^\circ$ et peuvent être attribués à des phases cristallines de ZnO et CuO.

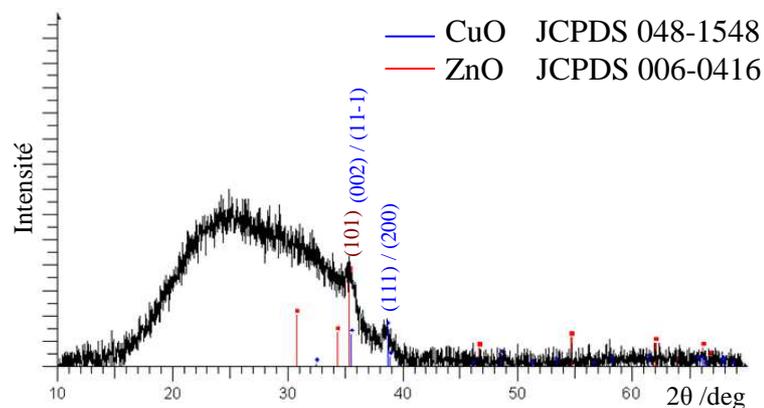


Figure III-26 : Diffractogramme du film d'oxyde de Cu-Zn-Sn composé de 3 couches à base de MEA

III.3.2.3.2 Films d'oxydes réalisés à partir de Trizma

Les films d'oxydes de Cu-Zn-Sn réalisés à partir de Trizma semblent être plus faciles à produire car jusqu'à 6 dépôts ont été réalisés sur verre tout en gardant un film de bonne qualité sans fissure ni défaut majeur. Cependant, le sol de Trizma permet de réaliser des dépôts de seulement 100 nm environ par couche, ceci est sûrement dû au fait qu'il possède une forte concentration en eau par rapport aux autres sols. Afin de comparer ces films avec ceux produits à l'aide de MEA, l'épaisseur des films d'oxydes à base de Trizma a été adaptée. Ainsi un film d'une épaisseur similaire à ceux réalisés à partir de MEA, de 640 nm environ, a été élaboré grâce à 6 dépôts de sol de Trizma, et de 6 calcinations consécutives. (**figures III-27 a. et b.**).

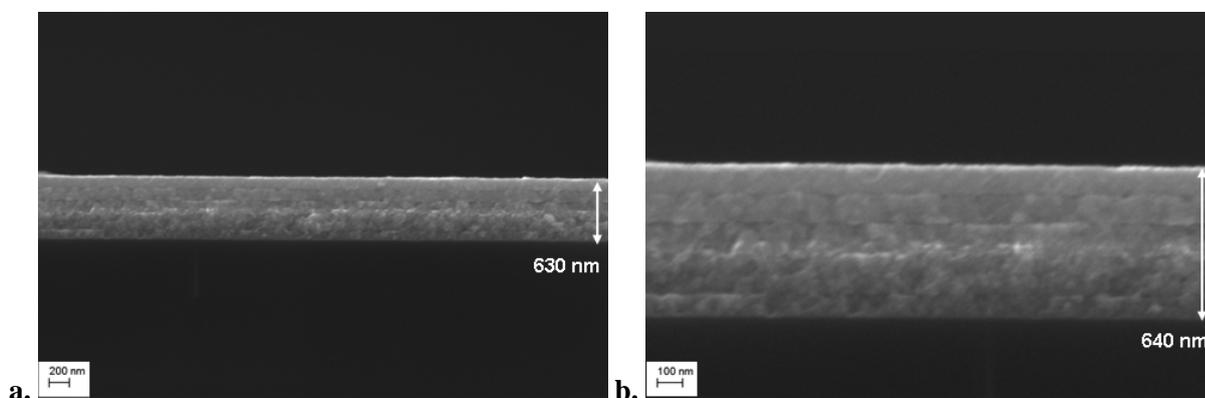


Figure III-27 : Micrographies MEB de la section d'un film d'oxydes de Cu-Z-Sn constitué de 6 couches à base de MEA sur substrat de silicium **a.** X 20 000 et **b.** X 50 000

Le diffractogramme de ce film (**figure III-28**) montre son état majoritairement amorphe. Quelques pics de diffraction sont tout de même observables vers $2\theta = 35^\circ$ et vers $2\theta = 39^\circ$ et peuvent correspondre à une phase cristalline de CuO. D'autres pics de diffraction sont visibles à $2\theta = 20^\circ$ et 24° , cependant nous n'avons pas réussi à les identifier.

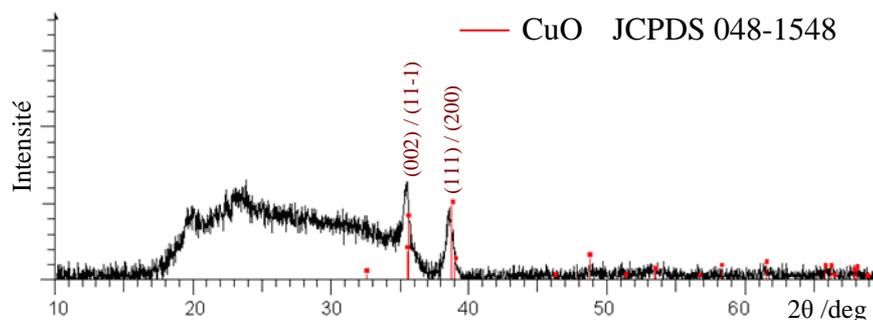


Figure III-28 : Diffractogramme du film d'oxyde de Cu-Zn-Sn composé de 6 couches à base de Trizma

III.4 Caractérisations structurales des films d'oxydes

Nous allons maintenant caractériser les films d'oxydes. Cette étude comporte l'analyse surfacique des films effectués par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et par AFM (Microscopie à Force Atomique). Des analyses élémentaires réalisées par EDX (Energie Dispersive à rayons X) et micro-EDX (dans le cas des films d'oxydes de Cu-In à base de MEA) ont été réalisées pour quantifier chacun des éléments contenus dans le film d'oxyde.

III.4.1 Films d'oxydes de Cu-In à base de DEA

Les micrographies MEB en surface des films d'oxydes de Cu-In réalisés à partir de DEA sont représentées aux **figures III-29 a., b., c., et d.** La surface des films déposés sur substrat Si (**figures III-29. a. et c.**) est similaire à la surface des films réalisés sur substrat SLG. De plus, aucun changement de l'état de surface n'est observé entre les films constitués de 3 dépôts (3c) (**figures III-29 a. et b.**) et ceux constitués de 5 dépôts (5c) (**figures III-29 c. et d.**). Les films apparaissent uniformes, denses, et constitués de grains homogènes.

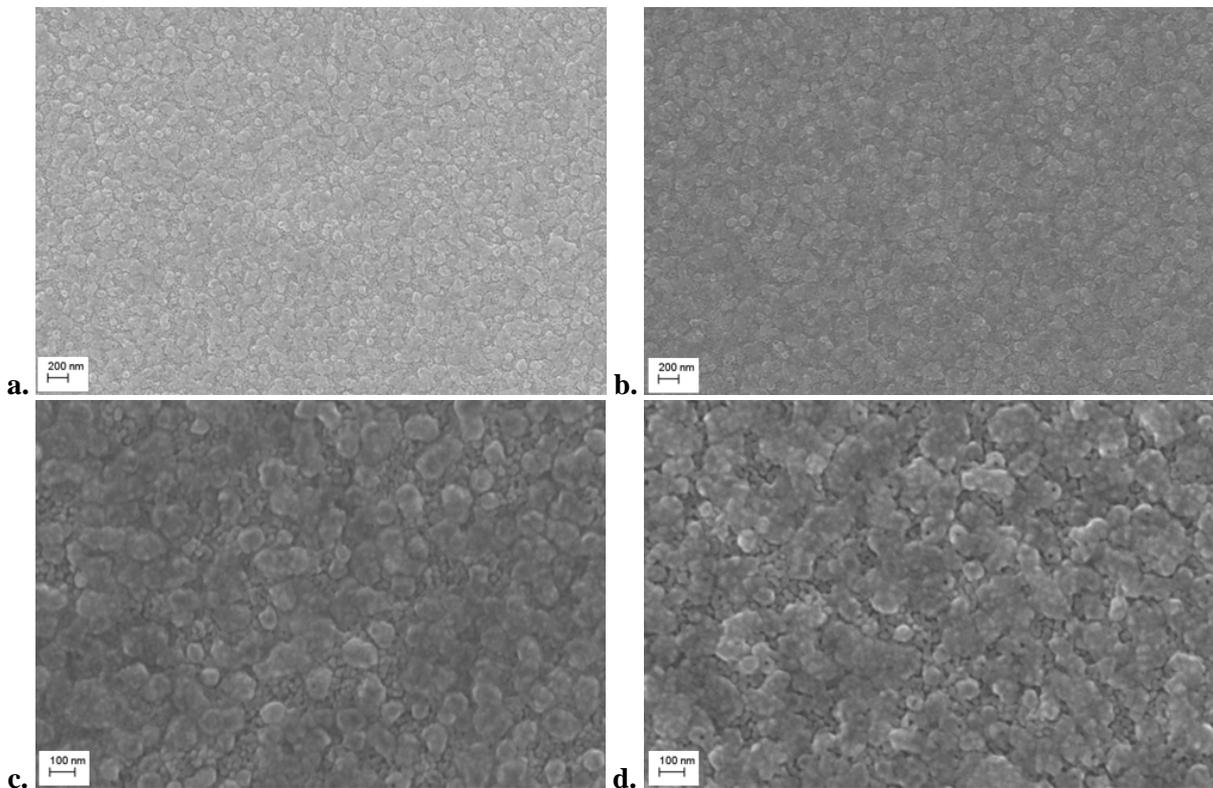


Figure III-29 : Micrographies MEB en surface des films d'oxydes de Cu-In à partir de DEA, (X20 000) **a.** constitué de 3 dépôts (3c) sur substrat de silicium (Si), **b.** (3c) sur substrat de verre (SLG), et (X50 000) **c.** (5c) sur Si, **d.** (5c) sur SLG

Les micrographies en coupe et avec inclinaison de 4° des films de Cu-In à base de DEA (3c) et (5c) sont représentées aux **figures III-30 a.** et **b.** Elles montrent la régularité et la faible rugosité de ces films. Cette rugosité a été évaluée par AFM (**figures III-31 a.** et **b.**). L'exploitation des données a été effectuée par le logiciel WSxM [6].

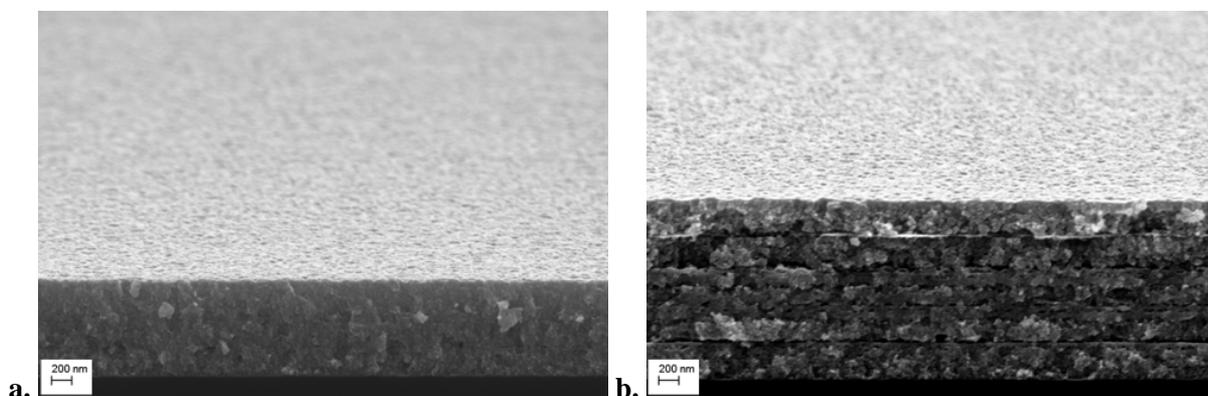


Figure III-30 : Micrographies MEB des films d'oxydes de Cu-In à partir de DEA (X20 000) sur substrat de silicium avec inclinaison de 4°, **a.** constitué de 3 dépôts, et **b.** constitué de 5 dépôts

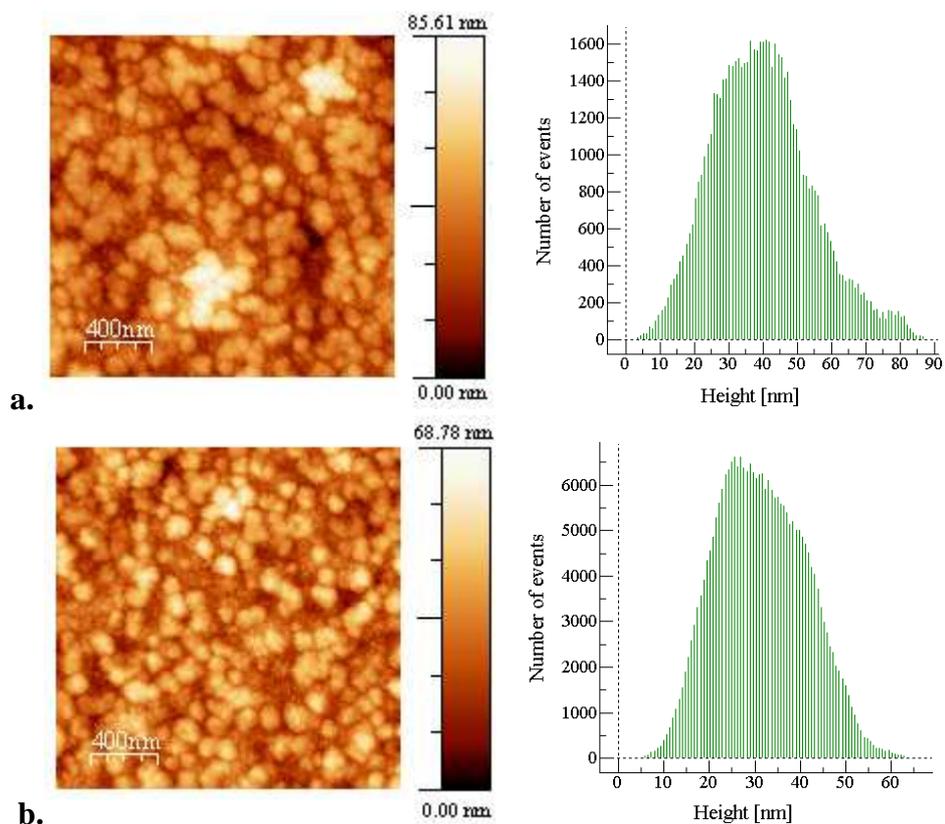


Figure III-31 : Analyses AFM sur substrat de silicium de films d'oxydes de Cu-In à partir de DEA, **a.** (3c) Rms = 14 nm, hauteur moyenne : 40 nm, **b.** (5c) Rms = 10 nm, hauteur moyenne : 32 nm

Le paramètre de rugosité de référence est la RMS (Root Mean Square). La variation de la surface analysée est également indiquée par la hauteur moyenne. La rugosité est donc caractérisée par ce couple (Rms ; hauteur moyenne) et a été mesurée pour les films d'oxydes de Cu-In à base de DEA constitués de 3 dépôts : (14 nm ; 40 nm) et de 5 dépôts : (10 nm ; 32 nm). Ces valeurs de Rms montrent tout d'abord la très faible rugosité de ces films. Elles témoignent également d'une bonne reproductibilité et d'une bonne optimisation du procédé puisque l'augmentation du nombre de dépôts ne semble pas affecter la rugosité du film.

L'analyse élémentaire par EDX a été effectuée sur ces films d'oxydes à base de DEA constitués de 3 à 5 dépôts : (3c), (4c), et (5c) (**figure III-32**). Ces résultats sont à considérer avec précautions. En effet, les pourcentages atomiques sont à estimer avec environ 3 à 5 % d'erreur pour des films supérieurs à 1 μm d'épaisseur. Les rapports atomiques Cu/In calculés sont de 0,94, 0,99, et 1,01 respectivement pour (3c), (4c), et (5c). Ils sont donc en bonne adéquation avec le rapport Cu/In = 1 considéré lors de la synthèse préalable du sol de DEA.

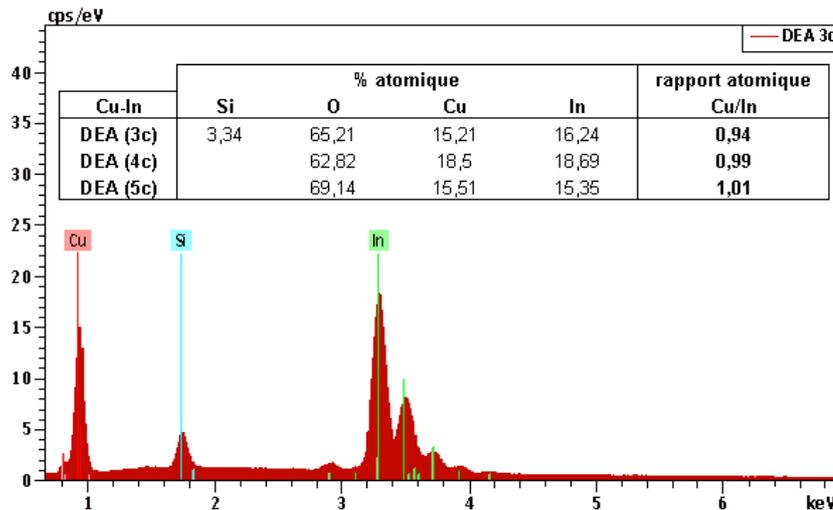


Figure III-32 : Analyses EDX sur substrat de silicium de films d'oxydes de Cu-In à partir de DEA, composés de (3c), (4c) et (5c)

III.4.2 Films d'oxydes de Cu-In et Cu-In-Ga à base de MEA

III.4.2.1 Films d'oxydes de Cu-In

Les micrographies MEB en surface (**figures III-33 a. et b.**) et en coupe avec inclinaison de 4° (**figures III-33 c. et d.**) représentent les films d'oxydes de Cu-In à base de

MEA constitués de 3 dépôts (3c) sur substrat de silicium. Ces images montrent la présence d'agrégats en surface sous forme de demi-sphères dont le diamètre est compris entre 250 nm et 350 nm. La hauteur de ces agrégats a été évaluée par MEB entre 100 et 150 nm.

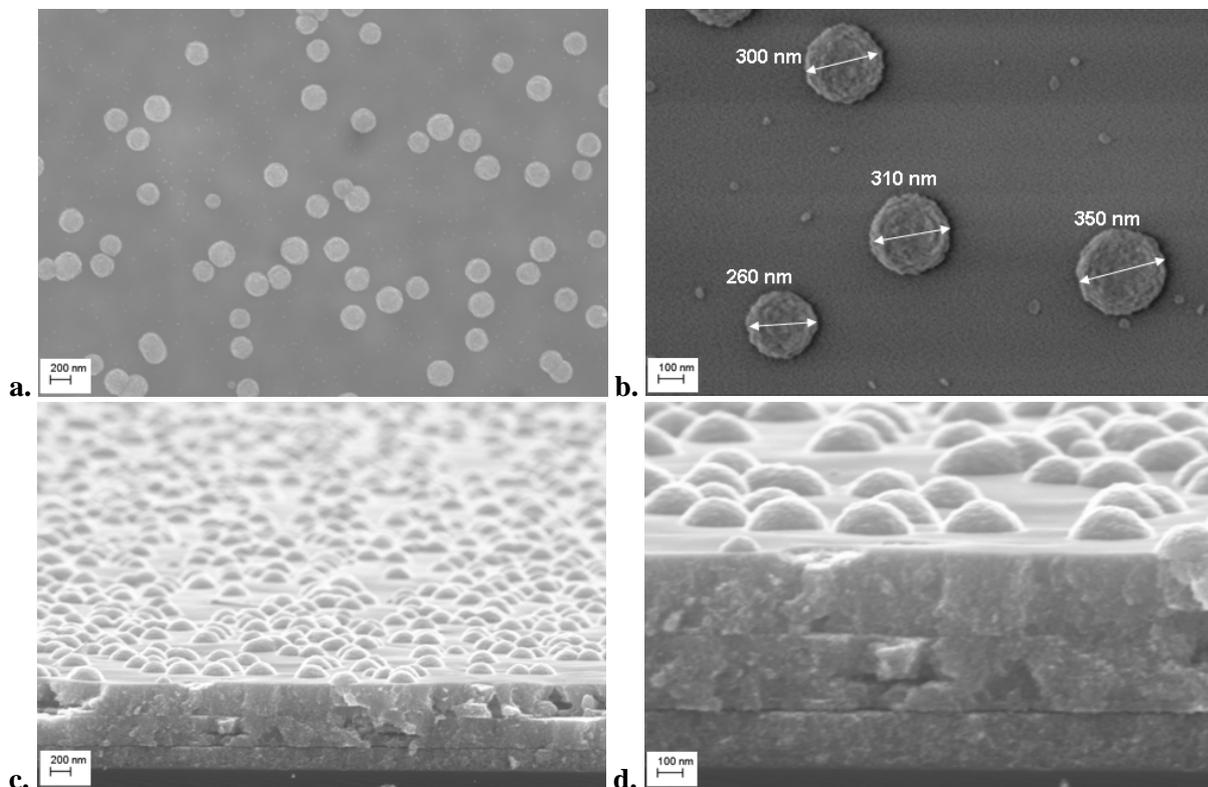


Figure III-33 : Micrographies MEB du film d'oxydes de Cu-In à partir de MEA (3c), en surface **a.** (X20 000), **b.** (X50 000), et avec inclinaison de 4° **c.** (X20 000) **d.** (X50 000)

Dans le but d'identifier la nature de ces agrégats, une lame (d'environ 1 μm d'épaisseur et de 5 μm de longueur) d'un film d'oxydes de Cu-In à base de MEA constitué d'un seul dépôt (1c) a été préparée à l'aide d'un FIB (Focus Ion Beam). La préparation de l'échantillon est détaillée en **Annexe 6** p.310. Cette lame a ensuite été analysée par MET à l'aide d'une micro-EDX. Nous avons ainsi réalisé une cartographie associée à la micrographie de la section du film. La micrographie par MET ainsi que la cartographie de l'échantillon sont représentées aux **figures III-34 a.** et **b.** Les couleurs verte, rouge, et bleu associées respectivement au cuivre, à l'indium, et au silicium. La première observation est : l'absence d'indium dans les agrégats. Les agrégats sont formés exclusivement de cuivre. Une analyse plus localisée sur un agrégat par micro-EDX a été effectuée (**figure III-35**). Un tableau regroupe les pourcentages atomiques des zones analysées. Le rapport atomique Cu/O est

compris entre 0.9 et 1.1, ce qui nous permet d'affirmer que ces agrégats sont majoritairement formés de CuO.

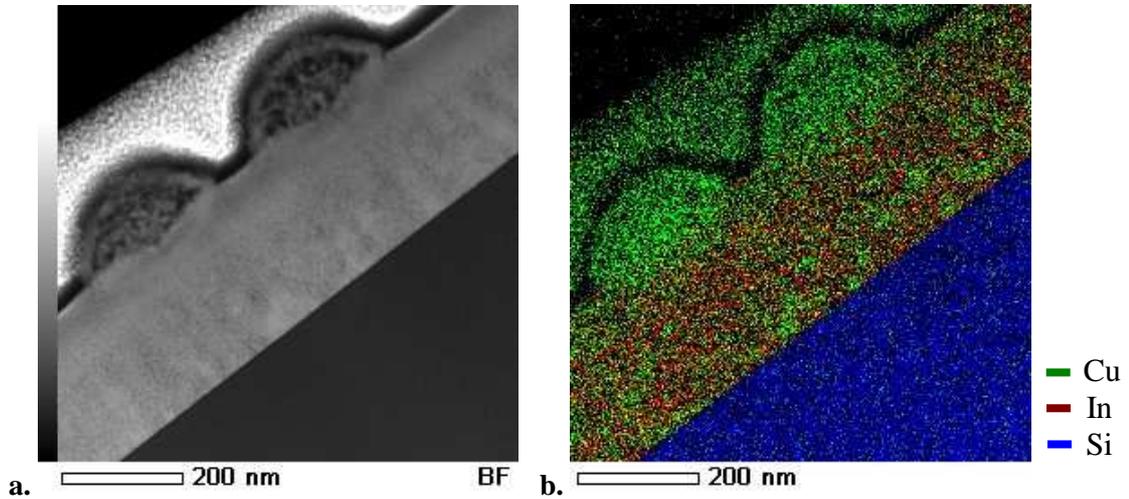


Figure III-34 : Analyses par MET d'un film d'oxydes de Cu-In à partir de MEA d'un seul dépôt, **a.** micrographie BF (champ clair) et **b.** cartographie par micro-EDX associée à (a.) (Cu en vert, In en rouge et Si en bleu).

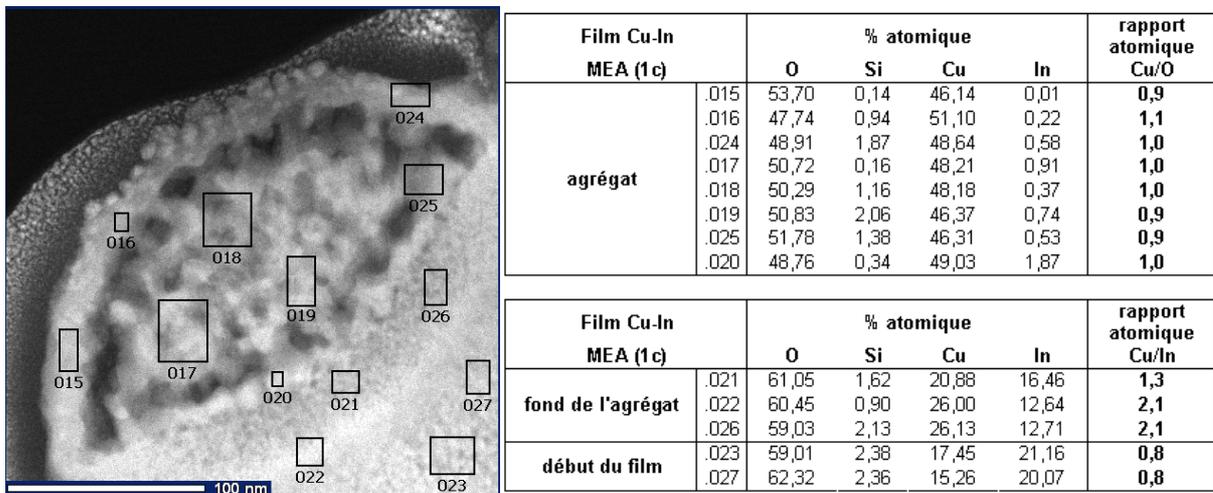


Figure III-35 : Analyses par micro-EDX d'un agrégat de CuO présent en surface du film d'oxydes de Cu-In à partir de MEA

Une analyse élémentaire EDX effectuée à l'aide du MEB sur un film composé de 3 couches (**figure III-36**) donne un rapport molaire Cu/In de 1.02. Ce rapport est en adéquation avec les taux de cuivre et d'indium introduits dans le sol de MEA. Les agrégats de CuO en surface ne semblent donc pas interférer sur la proportion de cuivre par rapport à celle de l'indium, ce qui laisse supposer que certaines zones dans le film soient plus riches en indium.

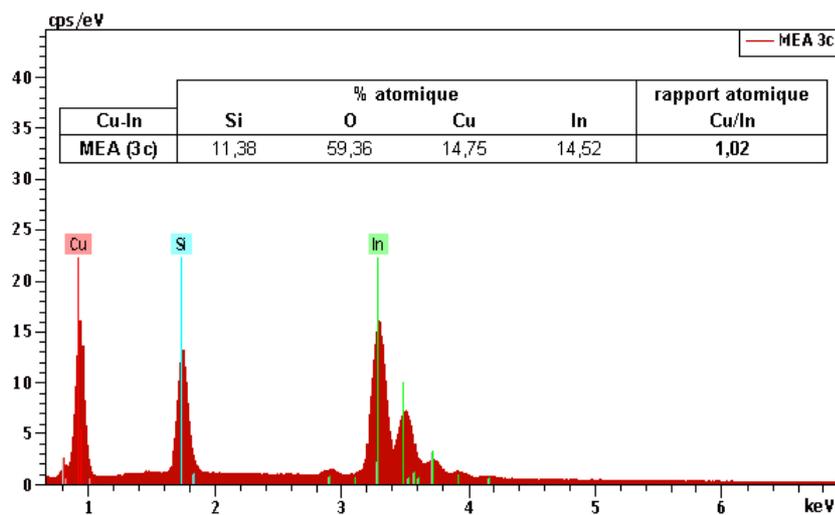


Figure III-36 : Analyses EDX sur substrat de silicium du film d'oxydes de Cu-In à partir de MEA, composés de 3 dépôts

Les films d'oxydes de Cu-In à base de MEA apparaissent donc moins homogènes que leurs homologues formés à partir de DEA. La formation d'agrégats d'oxydes de cuivre (II) CuO sous forme de demi-sphères en surface en est la preuve. Nous verrons dans le chapitre suivant si cette différence de structure, entre les films d'oxydes de Cu-In à base de MEA et ceux à base de DEA, influe sur l'homogénéité des films de CuInS₂.

III.4.2.2 Films d'oxydes de Cu-In-Ga

Les films d'oxydes de Cu-In-Ga formés à partir de MEA, constitués de 3 dépôts, avec un taux de substitution en gallium de 10%, 20%, 30%, et 40% sont représentés par les micrographies MEB en surface **aux figures III-37 a., b., c., et d.** On constate tout d'abord que l'introduction du gallium, même en petite quantité, contribue à la disparition des demi-sphères de CuO. En effet, ce phénomène était clairement visible en surface des films d'oxydes de Cu-In ne contenant pas de gallium. L'introduction du gallium dans les sols de Cu-In à base de MEA pourrait ainsi limiter la ségrégation de CuO en surface. Ces micrographies montrent l'apparition de grains dispersés de plus grandes tailles (d'une largeur comprise entre 50 nm et 100 nm). Leur nombre augmente avec le taux de gallium tandis que leur taille diminue. La nature de ces grains n'a pas été étudiée.

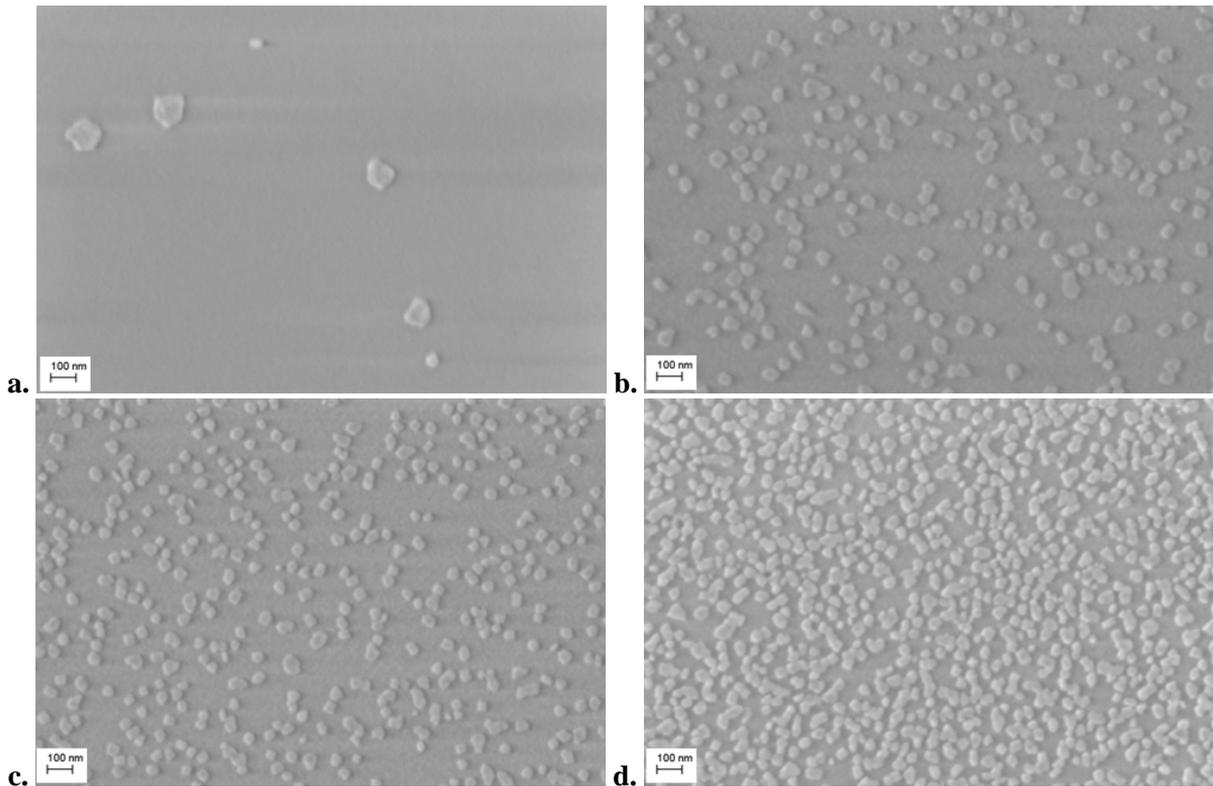


Figure III-37 : Micrographies MEB de films d'oxydes de Cu-In(1-x)-Ga(x) à partir de MEA (3c), en surface (X50 000) en fonction de x, **a.** x = 0.1, **b.** x = 0.2, **c.** x = 0.3, et **d.** x = 0.4

L'analyse EDX des films contenant 20% et 40% de gallium a été effectuée (**figure III-38**). Les rapports Cu/(In+Ga) et Ga/(In+Ga) ont été calculés à partir des pourcentages atomiques mesurés. Le rapport Cu/(In+Ga) est de 1.03 et 0.97 respectivement pour les films contenant 20% et 40% de gallium, ces valeurs concordent avec le rapport de 1 établi lors de la synthèse de ces sols. Le rapport Ga/(In+Ga) défini comme le taux x de substitution du gallium est de 0.19 et 0.45 pour 20% et 40% de gallium, ces taux sont également proches des valeurs souhaitées de x = 0.2 et x = 0.4.

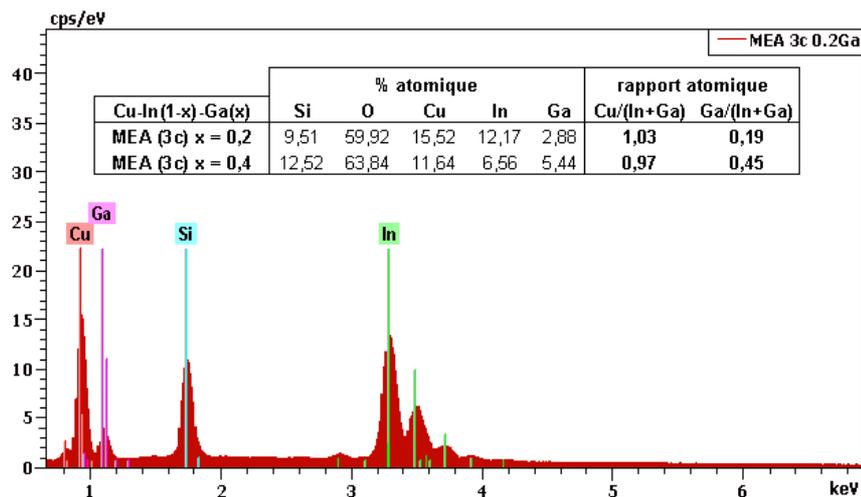


Figure III-38 : Analyses EDX sur substrat de silicium de films d'oxydes de Cu-In(1-x)-Ga(x) à partir de MEA, composés de 3 dépôts, avec x = 0.2 et x = 0.4

III.4.3 Films d'oxydes de Cu-Zn-Sn

Les films d'oxydes de Cu-Zn-Sn ont été réalisés à partir de MEA et de Trizma. Ils sont constitués de 3 couches (3c) lors de l'utilisation de MEA et de 6 couches lors de l'utilisation de Trizma. Les micrographies MEB en surface et en coupe avec inclinaison de 4° de ces films sont représentées aux figures III-39 a., b., c., et d.. Les films apparaissent denses et homogènes en épaisseur. La surface des films d'oxydes de Cu-Zn-Sn réalisés à partir de MEA est caractérisée par des grains dispersés et d'une taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres. En revanche, les films réalisés à partir de la Trizma présentent une surface beaucoup plus lisse et homogène, composée de grains de tailles beaucoup plus petites de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

La rugosité de ces films a été évaluée par analyse AFM dont les résultats sont présentés aux figures III-40 a. et b.. Le couple (Rms ; hauteur moyenne) a été évalué pour les films à base de MEA constitués de 3 dépôts à (35 nm ; 65 nm) et pour les films à base de Trizma constitués de 6 couches à (5 nm ; 17 nm). Les valeurs de Rms permettent tout d'abord de justifier la très faible rugosité des films d'oxydes à base de Trizma par rapport aux films à base de MEA. De plus, la distribution en fonction de la hauteur à la figure III-40 a. montre deux populations distinctes dans le cas des films à base de MEA traduisant deux tailles de grains différentes en surface de ces films ce qui est également visible sur la micrographie de surface à la figure III-39 a..

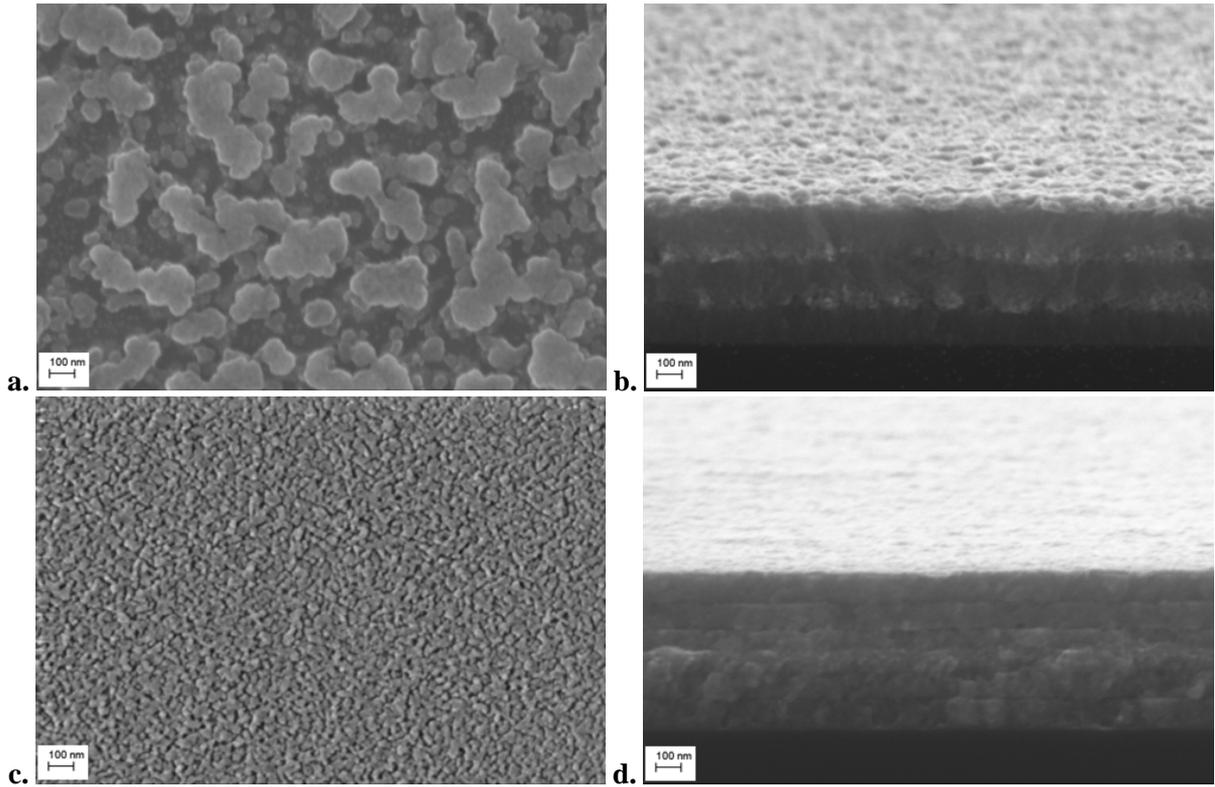


Figure III-39 : Micrographies MEB de films d'oxydes de Cu-Zn-Sn (X50 000) à partir de MEA (3c), **a.** en surface, **b.** incliné de 4°, et à partir de Trizma (6c) **c.** en surface, **d.** incliné de 4°

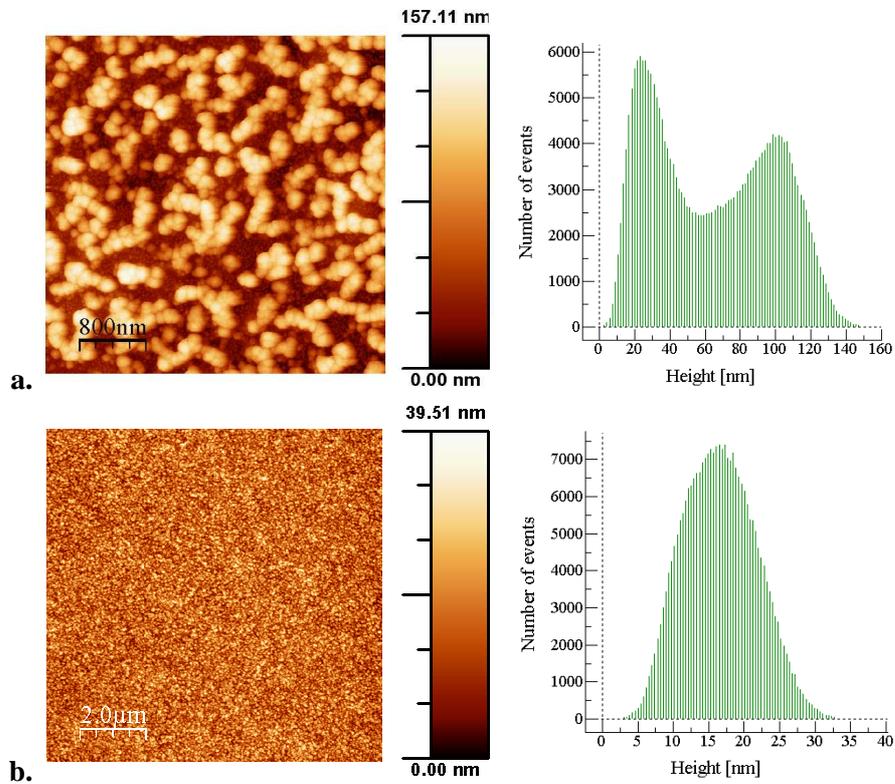


Figure III-40 : Analyses AFM sur substrat de Si de films d'oxydes de Cu-Zn-Sn, **a.** à base de MEA (3c) Rms = 35 nm, h moy : 65 nm, **b.** à base de Trizma (6c) Rms = 5 nm, h moy : 17 nm

La **figure III-41** présente les analyses élémentaires effectuées par EDX de ces films. Les rapports $Cu/(Zn+Sn)$ et Zn/Sn ont été calculés à partir des pourcentages atomiques mesurés. Le rapport $Cu/(Zn+Sn)$ est de 0.92 pour le film d'oxydes à base de MEA et de 1.02 pour le film à base de Trizma. Ces valeurs s'approchent du rapport égal à 1 établi lors de la synthèse des sols utilisés. De même, les rapports Zn/Sn qui sont de 0.96 pour le film d'oxydes à base de MEA et de 1.02 pour le film à base de Trizma sont très proches de 1, qui est la valeur souhaitée. Les pourcentages atomiques mesurés ainsi que les rapports atomiques restent approximatifs du fait du manque de précision de l'analyse.

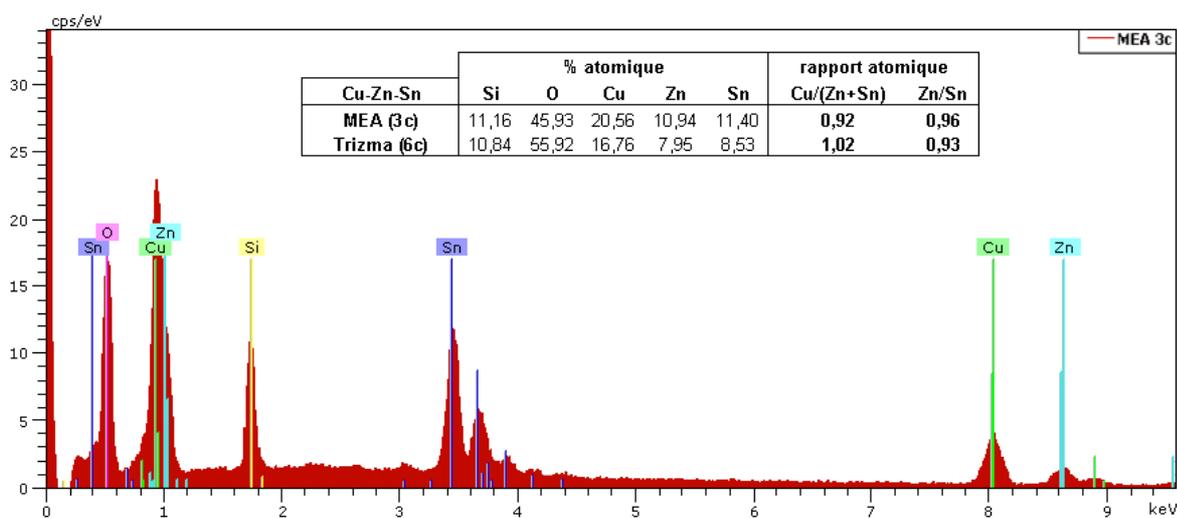


Figure III-41 : Analyses EDX sur substrat de silicium de films d'oxydes de Cu-Zn-Sn à partir de MEA (3c), et à partir de Trizma (6c)

Les films d'oxydes de Cu-Zn-Sn caractérisés, apparaissent donc homogènes en épaisseur, de faible rugosité, et de composition souhaitée. Le film réalisé à partir de Trizma diffère de celui réalisé à partir de MEA de part sa meilleure qualité de surface.

III-5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi les conditions de dépôt des sols de Cu-In, Cu-In-Ga, et Cu-Zn-Sn, ainsi que les conditions de traitements thermiques de pré-calcination, et de calcination. De tels dépôts ont permis la réalisation de films minces d'oxydes homogènes, sans défauts ni fissures, d'épaisseurs contrôlées et adaptées à notre problématique. Un accent a été porté sur le développement d'un procédé multi-couches, impliquant un traitement thermique conduisant à l'oxydation des espèces métalliques entre les dépôts successifs de sols.

Selon ce protocole expérimental, des films d'oxydes de Cu-In à base de DEA ont été constitués de 3 à 5 couches : leur épaisseur respective est de l'ordre de 950 nm à 1700 nm. Les films d'oxydes réalisés à partir des sols de MEA ont été réalisés à partir de 3 couches : leur épaisseur varie de 620 nm, dans le cas des films d'oxydes de Cu-Zn-Sn, à 750 nm, dans le cas du sol de Cu-In. Les films de Cu-Zn-Sn à base de Trizma sont constitués de 6 couches et présentent une épaisseur d'environ 640 nm.

En dernier point, les surfaces des différents films d'oxydes ont été caractérisées par MEB et AFM, afin d'évaluer leur aspect et leur rugosité. La plupart des films apparaissent denses, homogènes et possèdent une rugosité faible à l'exception des films d'oxydes de Cu-In à base de MEA où des agrégats de CuO apparaissent en surface sous la forme de demi-sphères.

III-6 Bibliographie

- [1] L. Kronik, D. Cahen, H.W. Schock, "Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Solar Cell Performance", *Adv. Mater.* 10, **1998**, 31
- [2] T. Todorov, E. Cordoncillo, J.F. Sanchez-Royo, J. Carda, P. Escribano, "CuInS₂ Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method", *Chem. Mater.* 18, **2006**, 3145
- [3] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, T. Meyer, H. Zogg, A.N. Tiwaria, "CIS and CIGS layers from selenized nanoparticle precursors", *Thin Solid Films* 431-432, **2003**, 58
- [4] T. Todorov, L. Oliveira, J. Carda, P. Escribano, "Influence of treatment conditions on chalcopyrite films deposited at atmospheric pressure", *Phys. Status Solidi C* 5, **2008**, 3437
- [5] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, "CIGSS films prepared by sol-gel route", *Thin Solid Films* 517, **2009**, 2272
- [6] I. Horcas R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Rev. Sci. Instrum.* 78, **2007**, 013705

Chapitre IV

Sulfuration des films minces d'oxydes



Sommaire Chapitre IV

IV.1 Introduction.....	p. 179
IV.2 Le procédé de sulfuration.....	pp. 180-189
IV.2.1 Etat de l'art sur les méthodes de sulfuration.....	p. 180
IV.2.2 Les différentes techniques de sulfuration étudiées à partir de soufre, ou de sulfure d'hydrogène.....	p. 181
IV.2.2.1 Montage expérimental.....	p. 181
IV.2.2.2 Utilisation de soufre sous forme de poudre.....	p. 182
IV.2.2.3 Production de H ₂ S ex-situ.....	p. 182
IV.2.3 Optimisation du procédé de sulfuration à base de soufre natif.....	p. 184
IV.2.3.1 Optimisation de la montée en température du four.....	p. 185
IV.2.3.2 Optimisation du positionnement des échantillons au sein du four.....	p. 186
IV.2.3.3 Paramètres étudiés.....	p. 188
IV.3 Etude des films de CuInS₂ réalisés à partir de DEA	pp. 190-212
IV.3.1 Analyse structurale et élémentaire.....	p. 190
IV.3.1.1 Analyse cristallographique.....	p. 190
IV.3.1.2 Evolution de la taille des cristallites.....	p. 191
IV.3.1.3 Analyse élémentaire.....	p. 194
IV.3.2 Etude morphologique.....	p. 195
IV.3.2.1 Etude de la section transverse des films.....	p. 195
IV.3.2.2 Etude de l'état de surface des films.....	p. 198
IV.3.2.2.1 Effet de la nature du substrat sur l'état de surface.....	p. 198
IV.3.2.2.2 Evolution de l'état de surface en fonction du nombre de dépôts et de l'atmosphère utilisée.....	p. 201
IV.3.2.2.3 Etude de la corrélation entre l'épaisseur des films et le nombre de traitements thermiques de calcination associé, dans le cas de la sulfuration sous Ar.....	p. 202
IV.3.2.3 Mesure de l'épaisseur des films.....	p. 203
IV.3.3 Propriétés optiques.....	p. 204
IV.3.3.1 Notions de base.....	p. 204
IV.3.3.2 Coefficient d'absorption et gap optique des films.....	p. 205
IV.3.4 Propriétés électriques.....	p. 208
IV.3.4.1 Notions de base.....	p. 208
IV.3.4.2 Procédé de réalisation des trèfles.....	p. 209

IV.3.4.3 Mesures par effet hall.....	p. 211
IV.3.4.3.1 Propriétés électriques des films sulfurés sous Ar/3%H ₂	p. 211
IV.3.4.3.2 Propriétés électriques des films sulfurés sous Ar.....	p. 211

IV.4 Etude des films de Cu(In,Ga)S₂ réalisés à partir de MEA pp. 213-229

IV.4.1 Analyse structurale et élémentaire..... p. 213

IV.4.1.1 Analyse cristallographique.....	p. 213
IV.4.1.1.1 Films de CuInS ₂ formés à partir de MEA.....	p. 213
IV.4.1.1.2 Incorporation du gallium dans les films.....	p. 214
IV.4.1.2 Analyse élémentaire.....	p. 218

IV.4.2 Etude morphologique..... p. 220

IV.4.2.1 Etude de la section transverse des films de CuInS ₂	p. 220
IV.4.2.2 Etude de l'état de surface des films.....	p. 221
IV.4.2.2.1 Surface des films de CuInS ₂	p. 221
IV.4.2.2.2 Surface des films contenant du gallium.....	p. 222

IV.4.3 Propriétés optiques..... p. 223

IV.4.3.1 Propriétés optiques des films de CuInS ₂	p. 224
IV.4.3.2 Evolution du gap en fonction du taux de gallium.....	p. 226

IV.4.4 Propriétés électriques..... p. 229

IV.5 Etude des films de Cu₂ZnSnS₄..... pp. 230-243

IV.5.1 Analyse structurale et élémentaire..... p. 230

IV.5.1.1 Analyse cristallographique.....	p. 230
IV.5.1.2 Analyse élémentaire.....	p. 232

IV.5.2 Etude morphologique..... p. 233

IV.5.2.1 Etude de la section transverse des films de Cu ₂ ZnSnS ₄	p. 233
IV.5.2.2 Etude de l'état de surface des films Cu ₂ ZnSnS ₄	p. 234
IV.5.2.2.1 Substrat de silicium et substrat de verre.....	p. 234
IV.5.2.2.2 Evaluation de la rugosité de surface de films.....	p. 234
IV.5.2.2.3 Effet de la température de sulfuration	p. 236
IV.5.2.2.4 Identification de cristaux de CuS.....	p. 237

IV.5.3 Propriétés optiques..... p. 238

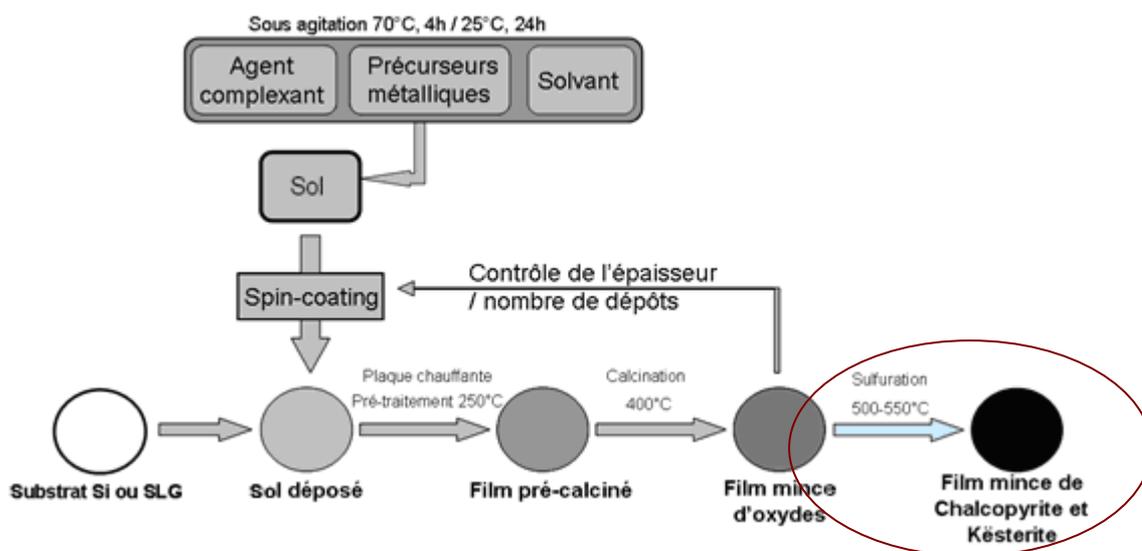
IV.5.4 Propriétés électriques..... p. 242

IV.6 Conclusion..... pp. 244-245

IV.7 Bibliographie..... pp. 246-249

IV.1 Introduction

Ce chapitre décrit la dernière étape d'élaboration de films minces de chalcopyrites et de késterites. Il s'agit de la sulfuration des films minces d'oxydes dont la réalisation a été détaillée au cours du chapitre précédent. Dans ce chapitre, une première partie sera tout d'abord consacrée à la description du procédé de sulfuration. Ensuite, nous présenterons successivement : les films minces de CuInS_2 produits à partir du sol de DEA, les films minces de CuInS_2 et de Cu(In,Ga)S_2 produits à partir des sols de MEA, ainsi que les films minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Leurs structures cristallographiques, leurs analyses élémentaires et morphologiques, ainsi que leurs propriétés optiques et électriques seront détaillées.



IV.2 Le procédé de sulfuration

Cette première partie rassemble les différents procédés de sulfuration décrits dans la littérature, ainsi que les différentes techniques de sulfuration employées et le procédé développé au laboratoire dans le cadre de ces travaux de thèse.

IV.2.1 Etat de l'art sur les méthodes de sulfuration

La synthèse de films minces de chalcopyrites ou de k esterites par voie sol-gel n ecessite une étape de sulfuration des films minces. Cette étape permet de former les composées souhaitées (par exemple CuInS_2)   partir des pr ecurseurs m etalliques ou des oxydes m etalliques. Si l'on consid ere les diff erentes techniques de d ep ots d ecrites dans le chapitre I (au I.5 p.59), cette étape est commune   la plupart des m ethodes [1-15].

Les sources de soufre sont le sulfure d'hydrog ene (H_2S), ou le soufre  l ementaire (S). Dans le cas de l'utilisation de H_2S , quelques travaux relatent l'utilisation du gaz pur (98%) [16, 17]. Cependant H_2S reste un gaz toxique, et dans la majorit e des cas, il est utilisée avec une dilution   5% dans un gaz neutre : l'argon (Ar) [7, 18, 19] ou l'azote (N_2) [10, 20, 21]. Dans le cas de l'emploi du soufre sous sa forme  l ementaire, il est introduit sous forme de poudre puis vaporisée   une temp erature sup erieure   200 C. L'utilisation d'un gaz vecteur neutre (Ar ou N_2) permet son transport jusqu'au substrat cible [13, 14, 22-24].

La sulfuration est g en eralement effectu ee   une temp erature du substrat comprise entre 450 C et 550 C [13, 14, 25, 26]. Cette temp erature permet une incorporation efficace du soufre dans le film ainsi que la cristallisation de la phase chalcopyrite ou k esterite. La temp erature de sulfuration d epasse rarement 550 C, car le substrat SLG poss ede une temp erature de ramollissement qui se situe vers 600 C. La dur ee de la r eaction peut varier de quelques minutes [27]   plusieurs heures [28]. Les param etres de sulfuration ont fait l'objet d'études sp ecifiques : temps [10], temp erature [6, 8, 14], et concentration en H_2S [29, 30]. On constate que la sulfuration reste une étape complexe   accomplir étant donnée le nombre de param etres mis en jeu.

Plusieurs m ethodes de sulfuration sont d ecrites dans la litt erature. On peut citer l'utilisation de petits r eceptacles en verre [31] ou en graphite [14, 32] contenant le soufre. Le

substrat, sous vide, est placé dans un four à 500°C. Des fours à 2 zones de chauffe sont également utilisés, une première chambre contenant le soufre est maintenue entre 200°C et 250°C afin de ralentir l'évaporation du soufre. La seconde zone où est localisé le substrat est, quant à elle, maintenue autour de 500°C [23, 33]. Le "RTP" (Rapid Thermal Process) est une autre méthode souvent pratiquée [34, 35]. Un tel équipement permet d'utiliser des rampes de températures élevées (de l'ordre de 100°C par minute), ce qui permet d'effectuer des sulfurations présentant des temps de réaction très courts. Cette méthode conduit à des rendements records sur la cellule à base de $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ [27]. Cependant, l'équipement spécifique requis est très coûteux.

IV.2.2 Les différentes techniques de sulfuration étudiées à partir de soufre, ou de sulfure d'hydrogène

IV.2.2.1 Montage expérimental

Le four utilisé pour effectuer l'ensemble des sulfurations est un four tubulaire (Carbolyte TZF 12/75/700) possédant 3 zones de chauffe (**figure IV-1 a.**). La longueur totale de chauffe des trois zones est de 70 cm. Un tube en quartz d'une longueur de 110 cm est placé dans le four et deux embouts en verre sont fixés hermétiquement à chaque extrémité afin de permettre la circulation d'un gaz à l'intérieur du tube (**figure IV-1 b.**). Un jeu de flacons laveurs est placé en sortie du four afin de visualiser le débit de gaz appliqué.

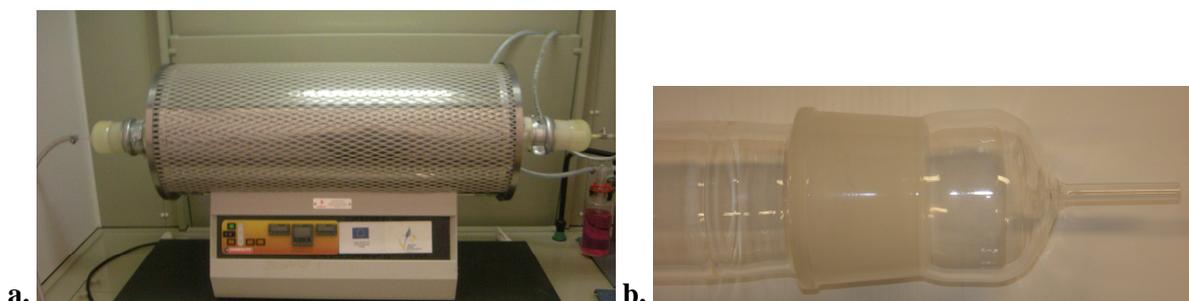


Figure IV-1 : a. montage de sulfuration à l'aide du four tubulaire à trois zones de chauffe, b. extrémité du tube de quartz et embout d'arrivée et de sortie du gaz

IV.2.2.2 Utilisation de soufre sous forme de poudre

Cette sulfuration utilise du soufre élémentaire sous forme de poudre. Une masse de 3 grammes de soufre a été fixée puis placée dans une barquette en alumine, au milieu de la première zone de chauffe.

Le contrôle des paramètres du traitement thermique du four est effectué à l'aide d'un programmeur sur la zone de chauffe centrale (Z2) (**figure IV-2**). Les zones de chauffe aux extrémités du four (Z1 et Z3) sont contrôlées en fixant une différence de température avec la zone de chauffe centrale. La température de la première zone de chauffe (Z1) est ainsi fixée à 50°C en dessous de la zone centrale afin de créer un gradient thermique dans le sens de déplacement des vapeurs de soufre vers le substrat. La dernière zone de chauffe (Z3) est placée à la même température que la zone centrale afin d'obtenir une zone, homogène en température, la plus large possible pour placer le ou les échantillons (**figure IV-2**). Ces conditions ont été fixées pour la suite de l'étude.

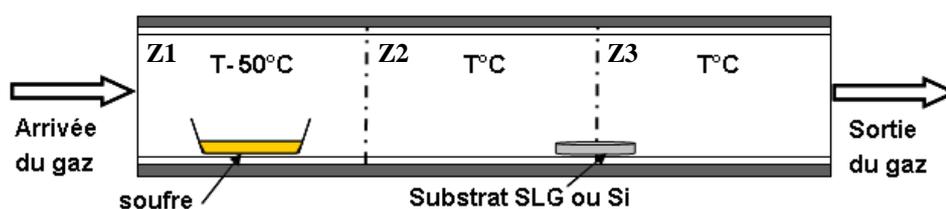
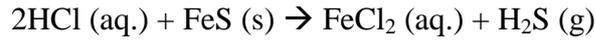


Figure IV-2 : Schéma représentatif de la sulfuration à l'aide de soufre élémentaire

L'étude des paramètres de sulfuration se limitera à l'effet de la température maximale appliquée au substrat (500°C ou 550°C) ainsi qu'à la nature du gaz porteur : neutre (argon : Ar) ou réducteur (argon hydrogéné 3% : Ar/3% H_2).

IV.2.2.3 Production de H_2S ex-situ

Un procédé de formation de H_2S en amont du four a également été envisagé. La production de H_2S est réalisée en faisant réagir des lingots de sulfure de fer (FeS) avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) dans un ballon tricol à l'aide d'une ampoule à brome (**figure IV-3**) par la réaction suivante :



Au contact de l'acide chlorhydrique, le sulfure de fer se décompose pour former le sulfure d'hydrogène.

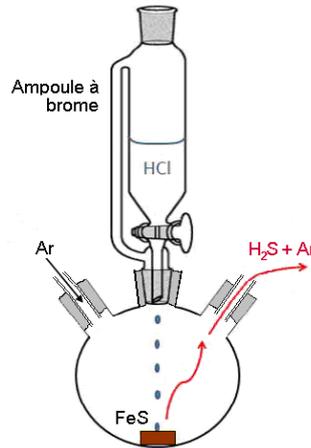


Figure IV-3 : Montage de production de H₂S

Ce procédé permet de contrôler facilement la température de début de sulfuration. Contrairement à l'utilisation du soufre sous forme de poudre pour laquelle l'évaporation est visible à partir de 200°C. La réaction peut être initiée bien après le début du traitement thermique ce qui permet l'apport en soufre aux températures de formation de CuInS₂ (et Cu₂ZnSnS₄) entre 450°C et 550°C. Il est également possible par un système de valves de contrôler la température à laquelle le H₂S est envoyé dans le four alors qu'aucun contrôle n'est possible lorsque le soufre est introduit dans le four.

Divers problèmes liés à l'utilisation de H₂S ont été résolus. Par exemple l'effervescence trop violente avec une solution de HCl concentrée (37% vol) engendre une trop forte concentration de H₂S provoquant la délamination des films minces. Une solution diluée inférieure à 20% vol en HCl est préférable. L'effervescence conduit également aux transports par l'argon de microgouttelettes engendrant la formation de microbilles de FeS à la surface de l'échantillon. Ces microbilles ont été identifiées grâce à l'analyse élémentaire (EDX) par Microscope Electronique à Balayage (MEB) (**figure IV-4 a. à d.**). L'ajout d'un filtre à la sortie du tricol a permis de résoudre ce problème.

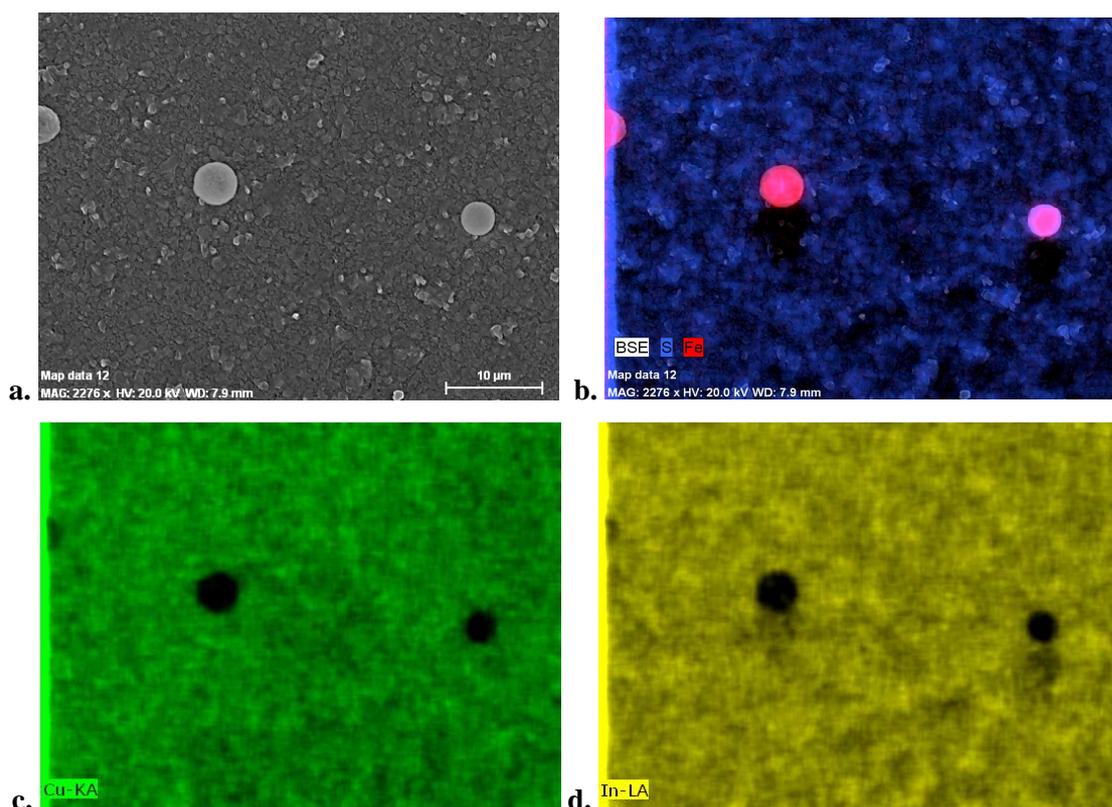


Figure IV-4 : Film mince de CuInS₂ présentant à la surface des microbilles de FeS, **a.** Micrographie MEB et Analyse EDX : **b.** S (en bleu) et Fe (en rouge), **c.** Cu (en vert), **d.** In (en jaune)

Bien que des films minces de CuInS₂ aient été réalisés avec succès par cette méthode, celle-ci fut rapidement abandonnée pour plusieurs raisons. Premièrement, la manipulation et la synthèse de H₂S sont délicates compte tenu de la toxicité de ce gaz. Mais la principale raison de l'abandon réside dans la difficulté de contrôler et de reproduire la synthèse de H₂S. Le phénomène d'effervescence directement lié à la production de H₂S n'est pas régulier, il apparaît alors difficile d'avoir une concentration en H₂S homogène dans le four pendant une période donnée. Devant ces contraintes, nous avons choisi de nous concentrer sur la méthode de sulfuration à l'aide du soufre élémentaire.

IV.2.3 Optimisation du procédé de sulfuration à base de soufre natif

Le procédé de sulfuration retenu est basé sur l'évaporation de soufre sous forme de poudre. Les vapeurs de soufre sont conduites à l'aide d'un gaz porteur neutre (l'argon) ou réducteur (l'argon hydrogéné).

IV.2.3.1 Optimisation de la montée en température du four

Lors de la sulfuration, un dépôt de soufre est observé aux extrémités du tube à partir de 250°C. Ensuite, le soufre semble s'être solidifié en totalité, (sur les parois internes du tube), pour une température d'environ 400°C. La première zone de chauffe (Z1) contenant le soufre, est fixée à une température inférieure de 50°C par rapport à la température du traitement thermique appliqué (Z2 et Z3) (voir la **figure IV-2**). Le soufre s'évaporerait donc entre 200°C et 350°C, alors que la température d'évaporation du soufre est indiquée à 446°C.

Une Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermo-Différentielle (ATG-ATD) du soufre, représentée à la **figure IV-5**, a été effectuée sous atmosphère d'argon à 10°C/min montre une perte de masse de plus de 98% entre 175°C et 370°C. Ces températures permettent ainsi de préciser notre première observation, effectuée visuellement, sur les températures de début et de fin d'évaporation.

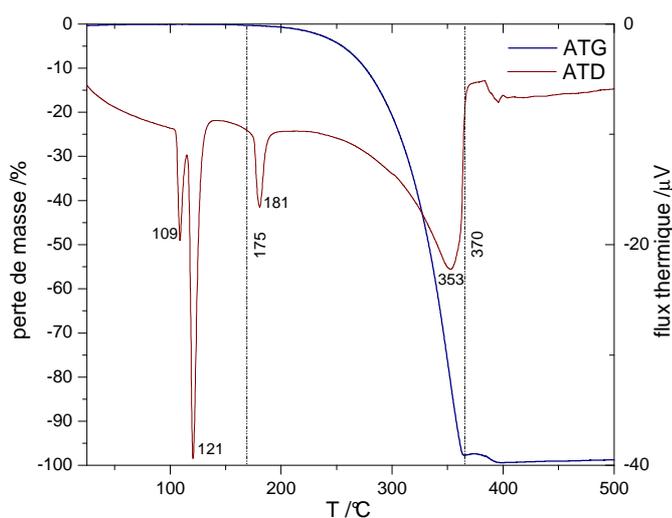


Figure IV-5 : Analyse Thermo-Gravimétrique du soufre effectuée sous argon à 10°C/min

L'Analyse Thermo-Différentielle du soufre montre 4 pics endothermiques centrés à 109°C, 121°C, 181°C, et 353°C. Le premier pic endothermique est caractéristique d'un changement de phase solide-solide [36]. Le soufre passe alors de la phase orthorhombique à la phase monoclinique. Le pic endothermique centré à 121°C est caractéristique du point de fusion du soufre. Deux autres pics endothermiques apparaissent ensuite au début et à la fin de la perte de masse. Le soufre, sous sa forme liquide, est connu sous trois formes allotropiques notées λ , μ , et π . Le pic centré à 181°C est caractéristique d'une transition de phase liquide-liquide. Cette transition implique un équilibre entre les trois phases où la forme π est

maximale [36]. Le pic endothermique centré à 353°C traduit le point d'ébullition du soufre. Ce pic apparaît à une température beaucoup plus basse que celle relevée dans la littérature (446°C) [36]. Cependant, le point d'ébullition à 446°C est mesuré par ATD dans un espace clos. La mesure par ATG-ATD nécessite un flux d'azote ouvert afin d'évacuer les vapeurs produites. Le procédé de sulfuration choisi nécessite également l'utilisation d'un gaz porteur neutre en flux continu. Le point d'ébullition à 353°C relevé par ATD reste donc le plus représentatif du procédé de sulfuration utilisé.

Lorsque la rampe de température est fixée à 10°C/min, l'apport en soufre dans le four se produit dans un temps très court (environ 20 minutes) et se termine à une température bien inférieure à la température maximale (500°C ou 550°C) du traitement thermique de sulfuration. Le traitement thermique (associé à Z2 et Z3) a donc été optimisé afin de ralentir l'évaporation du soufre. La rampe de température initialement à 10°C/min est appliquée seulement jusqu'à 300°C puis une montée plus lente à 2°C/min est ensuite appliquée jusqu'à la température de palier (figure IV-6 a. et b.). Ce changement de pente implique ainsi une évaporation du soufre plus lente, ce qui pourrait également améliorer la cristallisation selon certaines études présentes dans la littérature [19].

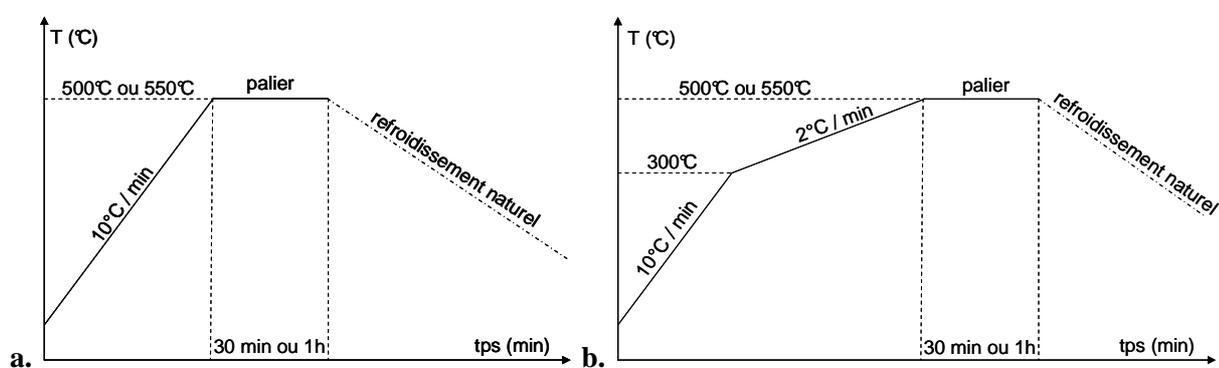


Figure IV-6 : Schéma a. du traitement thermique usuel et b. du traitement thermique optimisé

IV.2.3.2 Optimisation du positionnement des échantillons au sein du four

Une fois sulfuré, les films minces d'oxydes présentés au chapitre III apparaissent noirs et opaques quels que soient leurs caractéristiques (figure IV-7).



Figure IV-7 : Photographie représentant un film sulfuré sur substrat de verre

Une étude du positionnement des échantillons au sein du four a été réalisée. Pour ce faire, des substrats identiques ont été placés le long des deux zones de chauffe (Z2 et Z3) afin de savoir si la sulfuration s'effectuait de manière homogène. Les **figures IV-8 a.** et **b.** montrent les micrographies effectuées par MEB de deux substrats constitués de 5 couches d'oxydes de Cu-In-O à base de DEA et sulfurés à 500°C pendant 30 minutes sous argon (température et temps de palier). Le film de CuInS_2 représenté par la **figure IV-8 a.** a été placé au milieu de Z2, tandis que la **figure IV-8 b.** représente le film de CuInS_2 placé au milieu de Z3. La **figure IV-8 a.** montre un film avec une croissance de grains beaucoup plus faible (d'une taille comprise entre 100 nm et 300 nm), tandis que la **figure IV-8 b.** montre un film possédant une croissance de grains plus importante (entre 300 nm et 1 μm).

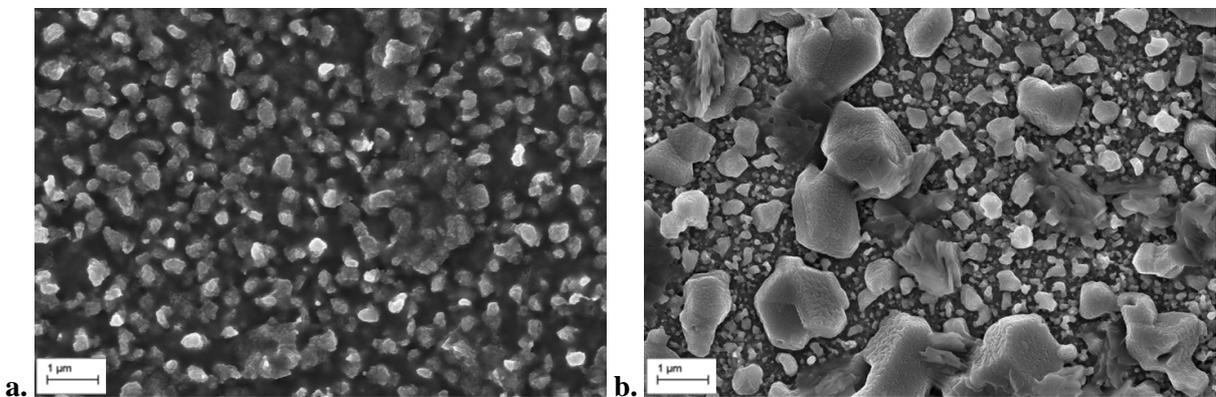


Figure IV-8 : Micrographies MEB (X 10 000) représentant un film de CuInS_2 sur substrat de verre sulfuré à 500°C, 30 min sous atmosphère d'argon **a.** placé au milieu de Z2, **b.** placé au milieu de Z3

Les résultats et interprétations des films de CuInS_2 produits à partir des films d'oxydes à base de DEA seront plus précisément abordés dans la prochaine partie IV.2 de ce chapitre. Cependant, il s'avère que l'échantillon placé au milieu de Z2 (**figure IV-8 a.**) est résistif, tandis que l'échantillon placé au milieu de Z3 (**figure IV-8 b.**) présente de bonnes propriétés électriques. Les substrats seront par la suite placés entre le début et le milieu de la dernière zone de chauffe Z3, définie comme la zone d'efficacité.

Une inhomogénéité de la concentration partielle en vapeur de soufre le long du four pourrait être à l'origine de cette différence entre ces deux films de CuInS_2 . En effet, des travaux basés sur l'effet de la concentration en H_2S , sur les propriétés de films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ réalisés par voie sol-gel, indiquent que plus la concentration en H_2S est faible, plus la croissance des grains est importante [30]. Bien que nos tests aient été réalisés sur des films de CuInS_2 , il n'est pas impossible d'observer un phénomène similaire. L'évaporation du soufre produirait un gradient en concentration de vapeurs de soufre le long du tube. Les substrats placés le plus près de la source seraient alors exposés à une concentration de soufre plus élevée, ce qui conduirait à des grains plus petits.

IV.2.3.3 Paramètres étudiés

Le procédé de sulfuration a été optimisé suivant les critères décrits ci-dessus. Les paramètres qui ont été étudiés sont : (1) l'influence de l'atmosphère apportée par le gaz porteur (neutre (Ar) ou réductrice ($\text{Ar}/3\%\text{H}_2$) lors de la synthèse des films de CuInS_2 , et (2) la température de palier (500°C et 550°C) lors de la synthèse des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Les différents paramètres du traitement thermique de sulfuration (gaz utilisé, température et temps de palier) sont résumés dans le **tableau IV-1**.

L'étude de l'influence de l'atmosphère lors de la synthèse des films de CuInS_2 a été menée suite aux travaux de T. Todorov *et al.* sur la synthèse de films minces de CuInS_2 et de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ par voie sol-gel utilisant une atmosphère réductrice à l'aide d'hydrogène diluée à 5% vol dans l'azote ($\text{N}_2/5\%\text{H}_2$) [24]. Leurs températures de sulfuration varient entre 450°C et 550°C pour des temps de palier d'environ 10 minutes [13, 24, 37]. Dans notre cas, la température et le temps de palier seront fixés à 500°C et 30 minutes.

Dans le cas de films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, les travaux de K. Tanaka *et al.* sont réalisés sous une atmosphère d' H_2S diluée à 5% dans l'azote ($\text{N}_2/5\%\text{H}_2\text{S}$) et leur température de sulfuration est de 500°C pour un temps de palier d'1 h [15, 20, 25, 26, 29, 30, 38, 39]. Des films $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont été réalisés sous atmosphère réductrice ($\text{Ar}/3\%\text{H}_2$) en présence de soufre dans le but de se rapprocher le plus possible des conditions décrites dans la littérature. L'effet de la température a été étudié en appliquant deux températures différentes, 500°C et 550°C , pour un temps de palier d'1 h.

films réalisés	liant utilisé	traitement thermique de sulfuration		
		gaz porteur	température	temps
CuInS ₂	DEA	Ar	500°C	30 min
		Ar + 3% H ₂	500°C	30 min
CuInS ₂	MEA	Ar	500°C	30 min
		Ar + 3% H ₂	500°C	30 min
Cu(In,Ga)S ₂	MEA	Ar + 3% H ₂	500°C	30 min
Cu ₂ ZnSnS ₄	MEA	Ar + 3% H ₂	500°C	1 h
			550°C	1 h
Cu ₂ ZnSnS ₄	Trizma	Ar + 3% H ₂	500°C	1 h
			550°C	1 h

Tableau IV-1 : Résumé des différents traitements thermiques de sulfuration appliqués en fonction des films réalisés de CuInS₂, Cu(In,Ga)S₂, et Cu₂ZnSnS₄, et du liant utilisé DEA, MEA ou Trizma

Les prochaines parties de ce chapitre sont destinées aux analyses des films de CuInS₂, Cu(In,Ga)S₂, et Cu₂ZnSnS₄ réalisés par cette technique de sulfuration.

IV.3 Etude des films de CuInS_2 réalisés à partir de DEA

Dans un premier temps, nous avons préparés des films de CuInS_2 à partir du sol de Cu-In et à base de DEA. Pour la réalisation de ces films, nous avons étudié l'influence de l'atmosphère apportée : neutre (Ar) ou réductrice ($\text{Ar}/3\%\text{H}_2$). La sulfuration est effectuée avec un palier de 500°C pendant 30 minutes. Un autre paramètre sera également analysé : l'épaisseur des films d'oxydes de Cu-In sulfurés. Les films d'oxydes utilisés pour la sulfuration seront donc constitués de 3, 4, ou 5 couches successives notés 3c, 4c, et 5c respectivement. Les films de CuInS_2 synthétisés, ont été caractérisés par DRX (analyse structurale) et EDX (analyse élémentaire). Ensuite, une étude morphologique (effectuée par MEB et AFM) sera effectuée. Enfin, les propriétés optiques et électriques de ces films ont fait l'objet d'une étude particulière.

IV.3.1 Analyse structurale et élémentaire

IV.3.1.1 Analyse cristallographique

L'analyse de la structure des films sulfurés a été effectuée par Diffraction aux Rayons X (DRX) à l'aide d'un Bruker D8 Advance sur les substrats de verre sodocalcique (SLG). Les **figures IV-9 a.** et **b.** représentent les diffractogrammes issus des films composés de 3 couches à base de DEA sulfurés sous Ar et sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$. Sur les deux diffractogrammes, les pics observés aux angles de déviation (2θ) à : 27.8° , 32.0° , 46.2° , et 55.1° ont été attribués respectivement aux plans cristallins (112), (004)/(020), (024)/(220), et (116)/(132) selon la fiche cristallographique JCPDS 047-1372. Les deux diffractogrammes indiquent également une intensité relative $I_{(112)}/I_{(024)} > 4$ ce qui montre une légère orientation préférentielle suivant le plan (112). Ces observations sont similaires à de nombreux travaux rapportés dans la littérature [13, 14, 33, 40].

On remarque sur le diffractogramme de l'échantillon sulfuré sous argon (**figure IV-9 a.**), un pic supplémentaire pour un angle de déviation $2\theta = 30.5^\circ$. Ce pic de diffraction est attribué au plan (222) de la phase cubique de In_2O_3 selon la fiche cristallographique JCPDS 006-0416. La phase cristalline d'oxyde d'indium apparaissant lors de la calcination n'a donc

pas complètement réagi lors de la sulfuration (sous Ar), contrairement au film sulfuré sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$ où l'oxyde d'indium n'est plus visible.

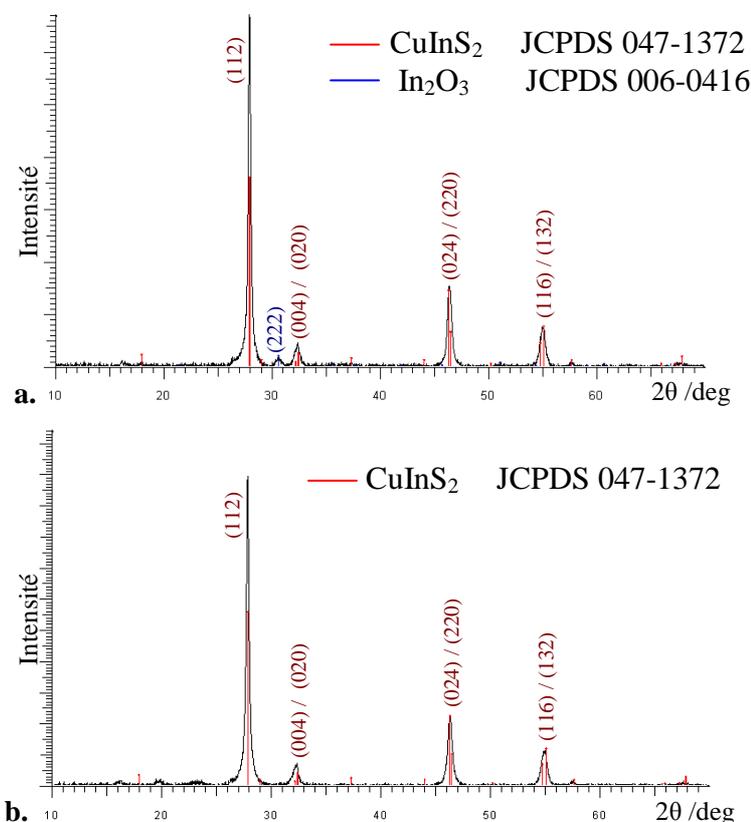


Figure IV-9 : Diffractogrammes des films d'oxydes de Cu-In composés de 3 couches à base de DEA, sulfurés **a.** sous Ar et **b.** sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$

Contrairement à de nombreuses études par DRX des films de CuInS_2 [12, 24, 33, 41], aucune phase de Cu_xS n'est observée. Ceci est probablement dû au ratio $\text{Cu}/\text{In} = 1$ introduit initialement dans les sols.

IV.3.1.2 Evolution de la taille des cristallites

L'étude par diffraction X permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines et la taille de cristallites. Cette technique d'analyse va donc nous permettre d'étudier la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur des films, constitués de 3, 4, ou 5 dépôts (3c, 4c, ou 5c), et sulfurés sous Ar (**figure IV-10 a.**) ou sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$ (**figure IV-10 b.**).

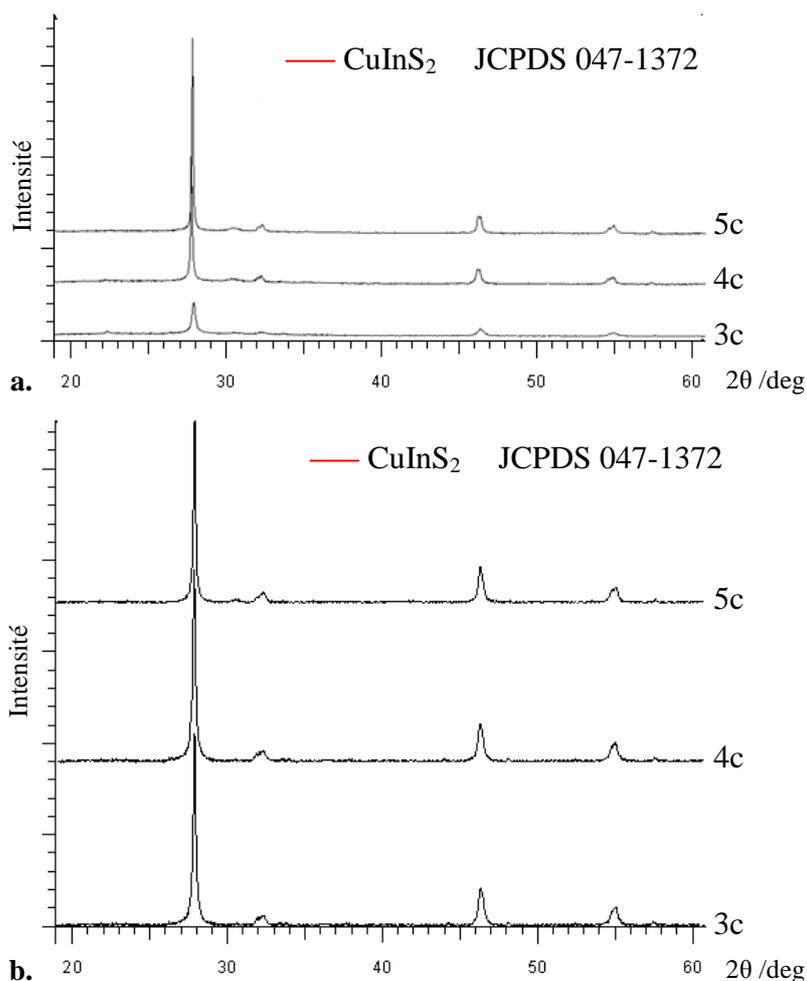


Figure IV-10 : Diffractogrammes des films d'oxydes de Cu-In composés de 3, 4, et 5 couches à base de DEA, sulfurés **a.** sous Ar et **b.** sous Ar/3% H₂

La taille des cristallites est fonction de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Plus la largeur intégrale sera faible, plus la taille des cristallites et par la même occasion la taille des grains sera élevée, (la largeur intégrale d'un pic de diffraction étant définie comme la largeur du rectangle ayant la même intensité maximale et la même aire que le pic). La détermination de la taille des cristallites par analyse DRX a été initiée par la relation de Laué - Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(2\theta/2)} \quad \text{avec,}$$

- D_{hkl} : taille des cristallites (en nm)
- K : constante de Scherrer, elle est égale à 1 lorsque β est définie comme la largeur intégrale.
- λ : longueur d'onde monochromatique (en nm), dans le cas d'un diffractogramme obtenu avec le doublet $\text{Cu } K\alpha_1 + \alpha_2$, il convient d'éliminer la composante α_2 .
- β : largeur intégrale de la raie (en radians)
- θ : angle de Bragg (en degré), demi-angle de déviation au sommet du pic

Cependant, l'élargissement d'un pic de diffraction n'est pas seulement dû à la taille des cristallites. D'autres phénomènes d'élargissement entrent en jeu : la contribution instrumentale et les microcontraintes. De ce fait, la relation de Lauë - Scherrer reste imprécise. La contribution des microcontraintes à l'élargissement, est prise en compte dans la relation de Williamson et Hall :

$$\beta = \frac{K\lambda}{D_{\text{hkl}} \cos(2\theta/2)} + 4\varepsilon \tan(2\theta/2) \Leftrightarrow \beta \cos(2\theta/2) = \frac{K\lambda}{D_{\text{hkl}}} + 4\varepsilon \sin(2\theta/2)$$

On définit "ε" comme étant le pourcentage de microdéformations (ou de microcontraintes). Le tracé de " $\beta \cos(\theta)$ " en fonction de " $\sin(\theta)$ " pour plusieurs plans donne une droite de pente " 4ε " et d'ordonnée à l'origine " $K\lambda/D_{\text{hkl}}$ ". Ce qui nous permet, par la suite, de déterminer la taille des cristallites " D_{hkl} " indépendamment de l'élargissement dû aux microcontraintes "ε". Le calcul de la taille des cristallites par la relation de Williamson et Hall a été effectué grâce au logiciel PdXL de Rigaku.

En ce qui concerne l'élargissement dû à l'instrument, il doit être mesuré expérimentalement. Une poudre de LaB_6 est souvent utilisé comme étalon car la taille de ses cristallites est suffisamment grande pour négliger leur contribution à l'élargissement. Pour notre étude, la contribution instrumentale a été négligée devant l'élargissement dû à la taille des cristallites. Les tailles de cristallites calculées seront donc relatives.

L'évolution de la largeur intégrale des pics est clairement visible sur le pic (112) à $2\theta = 27.8^\circ$ en fonction du nombre de dépôts pour les diffractogrammes correspondants aux films sulfurés sous Ar (**figure IV-10 a.**). La taille des cristallites a ainsi été déterminée selon l'explication décrite ci-dessus. Nous avons pu ainsi évaluer un pourcentage de microcontraintes "ε" très faible de l'ordre de 0.003%. Les tailles de cristallites en fonction du

nombre de dépôts 3c, 4c, et 5c sont réunies dans le **tableau IV-2**. On peut ainsi affirmer que la taille des cristallites augmente avec le nombre de dépôts effectués. Leur taille est multipliée par deux entre un film constitué de 3 dépôts (23 nm) et un film constitué de 4 dépôts (46 nm). Le film constitué de 5 dépôts possède les cristallites les plus larges (52 nm).

sulfuration sous Ar	taille des cristallites
3c	23 nm
4c	46 nm
5c	52 nm

Tableau IV-2 : Tailles des cristallites évaluées par DRX pour les films constitués de 3c, 4c, et 5c sulfurés sous Ar.

Les diffractogrammes des films constitués de 3 à 5 couches et sulfurés sous une atmosphère Ar/3% H_2 ne montrent aucune évolution de la largeur intégrale et de l'intensité relative des pics caractéristiques de $CuInS_2$ (**figure IV-10 b**). La détermination de la taille des cristallites n'a pas été effectuée car les conditions expérimentales ne permettaient pas une comparaison avec l'atmosphère d'argon. On peut simplement souligner qu'il n'y a pas de croissance significative de la taille des cristallites par rapport à l'épaisseur des films sulfurés sous argon hydrogéné.

IV.3.1.3 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des films constitués de 3, 4, et 5 dépôts, sulfurés sous Ar ou sous Ar/3% H_2 a été effectuée par EDX à l'aide du MEB sur les substrats de verre. Un spectre caractéristique de cette analyse est représenté à la **figure IV-11**. Un tableau contenant les valeurs des rapports atomiques Cu/In et S/(Cu+In) calculées à partir du pourcentage atomique des éléments est également présent sur cette figure.

Le rapport Cu/In et le rapport S/(Cu+In) sont compris entre 0.96 et 1.02. Aucune différence n'est observée entre les films sulfurés sous Ar ou sous Ar/3% H_2 à l'aide de cette technique d'analyse. Ces valeurs, bien que semi-quantitatives, témoignent de la bonne stœchiométrie des films de $CuInS_2$.

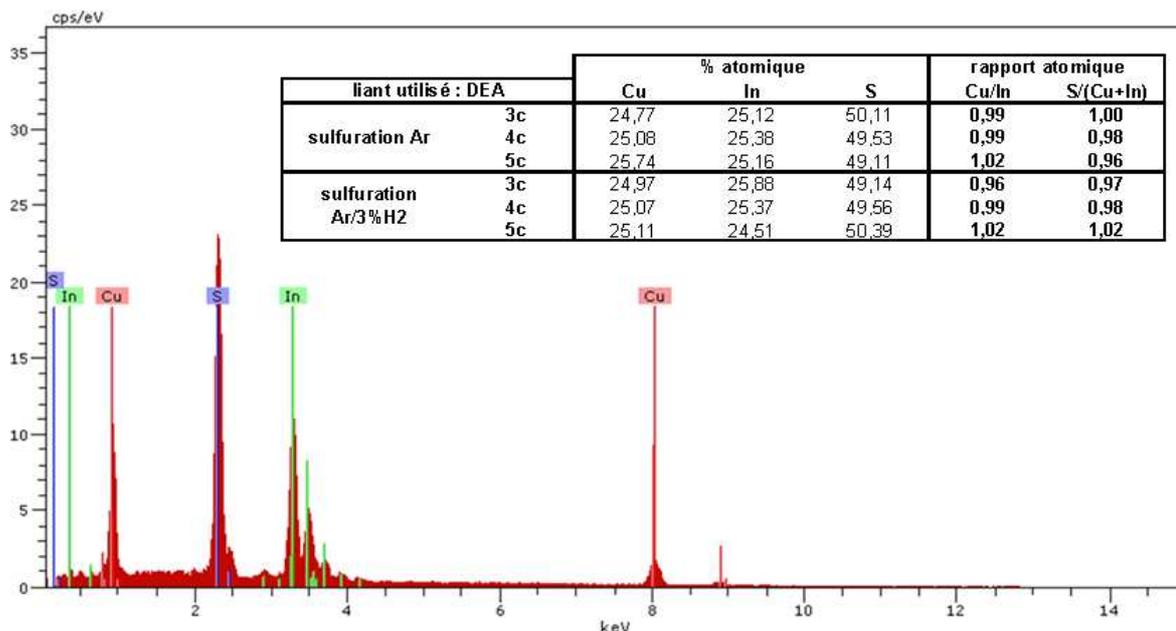


Figure IV-11 : Analyses EDX sur substrat SLG des films constitués de 3, 4, et 5 couches, sulfurés sous Ar ou sous Ar/3% H_2

IV.3.2 Etude morphologique

Les films de chalcopryrite, utilisés dans les cellules solaires les plus performantes, sont souvent constitués de grains d'un diamètre de l'ordre de 1 μm [42, 43]. Plusieurs études montrent que les phénomènes de recombinaison des paires électron-trou aux joints de grains sont faibles dans les systèmes chalcopryrites [44]. Ainsi, même les films constitués de grains de tailles beaucoup plus petites peuvent être utilisés. Une dimension des grains la plus grande possible reste tout de même préférable.

IV.3.2.1 Etude de la section transverse des films

Les films d'oxydes de Cu-In réalisés à partir de DEA ont été décrits précédemment au chapitre III. Leur rugosité de surface était faible : le couple (R_{ms} ; hauteur moyenne) avait été mesuré par analyse AFM à (14 nm ; 40 nm) pour un film calciné et constitué de 3 dépôts (**figure III-31** p. 162).

Après sulfuration, les films de CuInS_2 présentent une croissance importante des grains en surface. Les **figures IV-12 a.** et **b.** représentent les micrographies réalisés par MEB des films constitués de 3 couches (3c) et sulfurés respectivement sous Ar et sous Ar/3% H_2 . (Ces

micrographies ont été réalisées sur des substrats de silicium clivés puis inclinés de 4°). La forte croissance des grains en surface des films de CuInS_2 obtenus par sulfuration est rapportée dans de nombreux travaux [12, 33, 40, 42], notamment sur les films obtenus par voie sol-gel [13, 14, 24, 37].

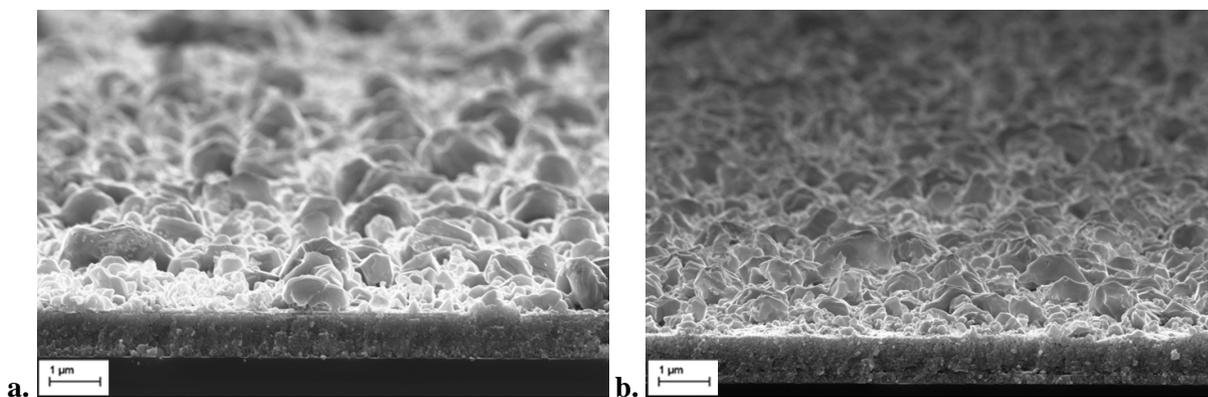


Figure IV-12 : Micrographies MEB avec inclinaison de 4° (X10 000) des films 3c sulfurés (substrat en Si) **a.** sous Ar, et **b.** sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$.

Les micrographies MEB de vue en coupe des films (3c) sur substrat de Si et sulfurés sous Ar et sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ sont représentées aux **figures IV-13 a., b., c., et d.** Les deux films sulfurés sous deux atmosphères différentes présentent le même aspect. La section des films apparaît compacte avec des grains de petites tailles. La surface est caractérisée par des grains aérés de plus grandes tailles laissant apparaître une forte rugosité. L'épaisseur des films sulfurés est comprise entre 910 nm et 960 nm. Elle reste du même ordre de grandeur que l'épaisseur mesurée pour le film d'oxyde de Cu-In (3c) correspondant, de 950 nm (**figure III-19** p.155).

A titre d'illustration, une cartographie EDX a été réalisée (**figure IV-14 a., b., c., et d.**) sur un film constitué de 3 couches et sulfuré sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ pour tenter d'évaluer la différence de composition entre la surface et la section du film. La quantification n'est pas réalisable lorsque le film est placé sur sa section. Nous pouvons tout de même observer que le soufre a été incorporé sur toute l'épaisseur du film. La cartographie EDX nous permet ainsi de montrer que la croissance des grains en surface ne joue pas le rôle de barrière de diffusion du soufre. La surface et la section du film semble donc être de même composition bien qu'elles soient de texture différente.

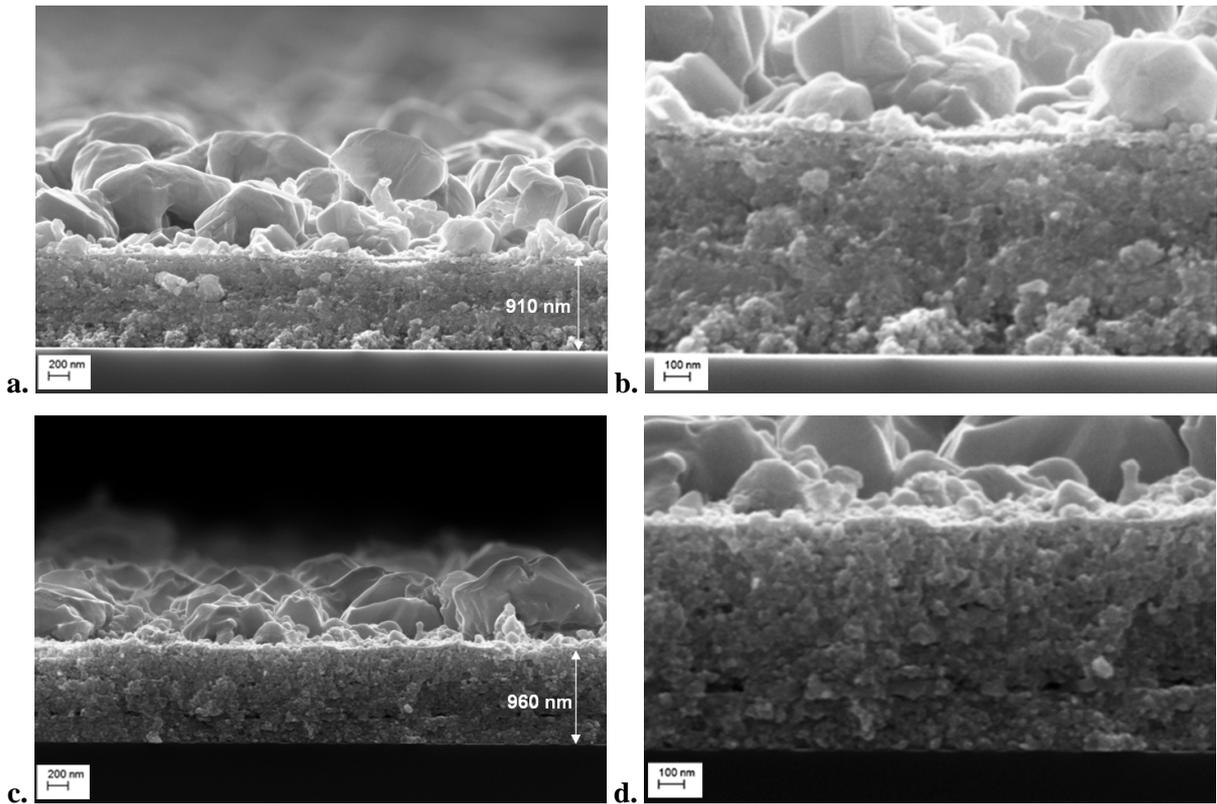


Figure IV-13 : Micrographies MEB de films (substrat Si) 3c sulfurés sous Ar : **a.** X20 000, **b.** X50 000, et sulfurés sous Ar/3% H_2 : **c.** X20 000, **d.** X50 000

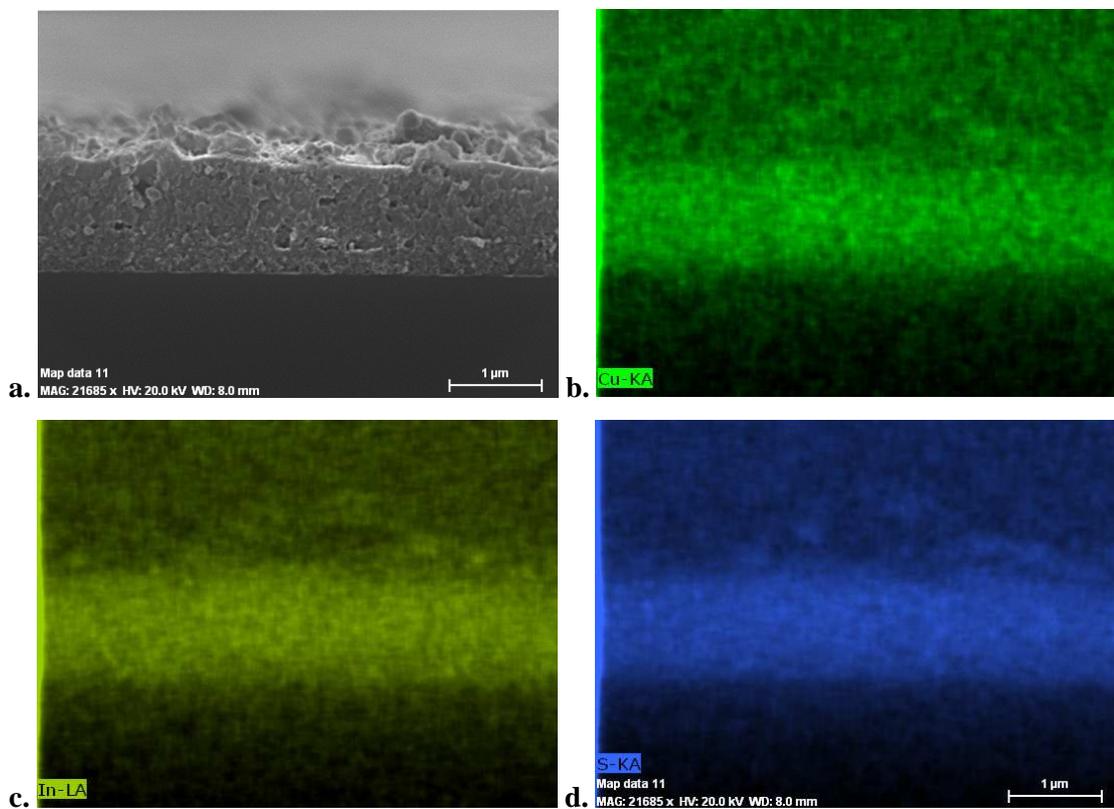


Figure IV-14 : Film 3c (substrat Si) sulfuré sous Ar/3% H_2 **a.** Micrographie MEB, et Analyse EDX : **b.** Cu (en vert), **c.** In (en jaune) et **d.** S (en bleu)

IV.3.2.2 Etude de l'état de surface des films

IV.3.2.2.1 Effet de la nature du substrat sur l'état de surface

La surface des films a tout d'abord été observée par MEB. La surface des films sulfurés sous Ar et sous Ar/3% H_2 est représentée aux **figures IV-15 a., b. et c., d.** en fonction de la nature du substrat. Localement, aucune différence significative n'est observée entre les deux substrats. On peut seulement observer une taille des grains plus petite sur les films 5c sulfurés sous Ar/3% H_2 (entre 100 nm et 400 nm) que sur les films 5c sulfurés sous Ar (entre 200 nm et 600 nm).

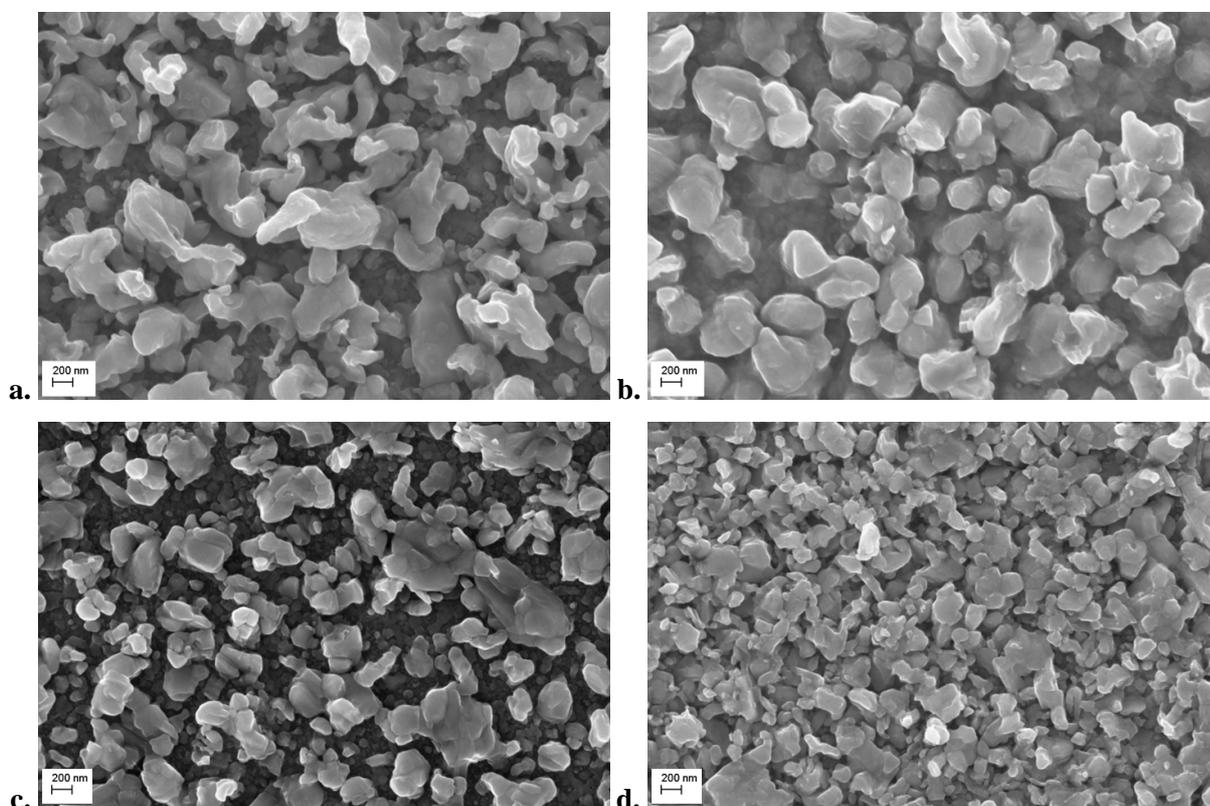


Figure IV-15 : Micrographies MEB (X20 000) de films constitués de 5 couches, sulfurés sous Ar : **a.** substrat Si et **b.** substrat SLG, et sulfurés sous Ar/3% H_2 : **c.** substrat Si et **d.** substrat SLG

Cependant, une différence très importante a été observée au niveau de la rugosité des différents films. Les **figures IV-16 a. et b.** représentent les analyses AFM de films 5c sulfurés (sous Ar) sur substrat de Si et sur substrat de verre SLG. Le couple (R_{ms} ; hauteur moyenne) caractéristique de la rugosité est différent selon la nature du substrat. Le film sulfuré sur

substrat de Si possède une rugosité (173 nm ; 355 nm) beaucoup moins élevée que celle du film sulfuré sur substrat de verre SLG (363 nm ; 1129 nm).

La rugosité très élevée du film de CuInS_2 sur substrat de verre est en partie due à l'apparition de grains de très grande dimension (de l'ordre du micron) dans certaines zones et à des échelles de grossissement plus faibles. Ces zones de forte croissance des grains en surface sont observables sur les films de CuInS_2 sulfurés sous Ar et constitués de 4 ou 5 dépôts (**figures IV-17 a. et b.**)

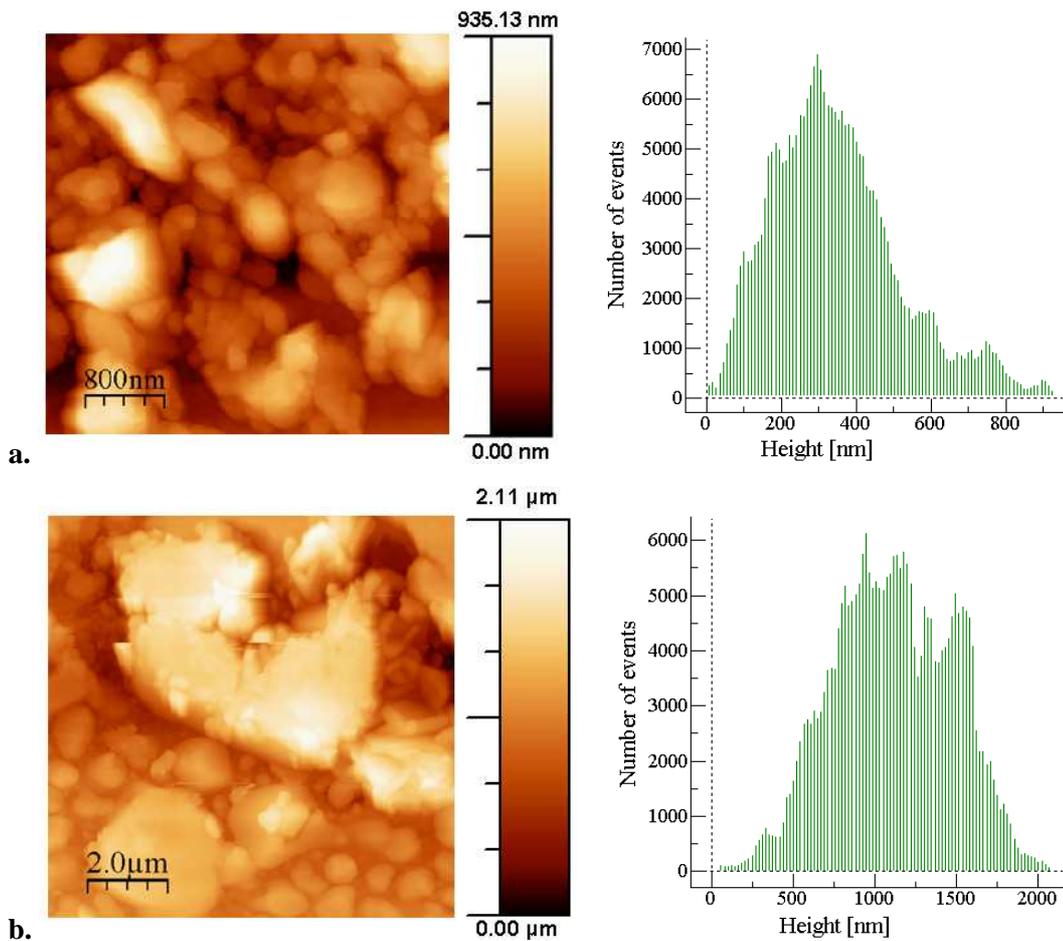


Figure IV-16 : Analyses AFM de films constitués de 5 couches, sulfurés sous Ar, a. sur substrat de silicium : Rms = 173 nm, h moy : 355 nm, b. sur substrat SLG : Rms = 363 nm, h moy : 1 129 nm

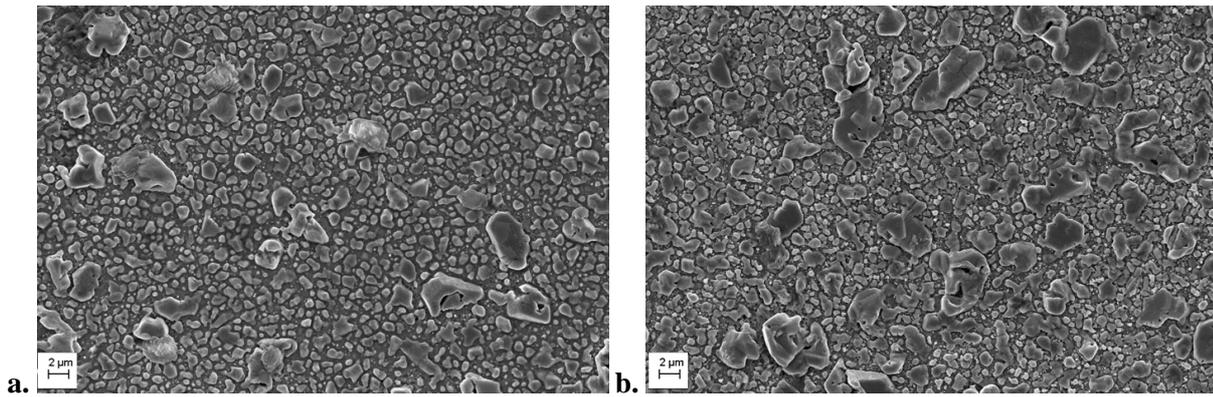


Figure IV-17 : Micrographies MEB (X2 000) de films sulfurés sous Ar sur substrat de verre SLG, **a.** constitués de 4 couches, et **b.** constitués de 5 couches

Une cartographie (**figures VI-18 a., b., c., d.**) ainsi qu'une analyse semi-quantitative (**figure IV-19**) ont été effectuées par EDX.

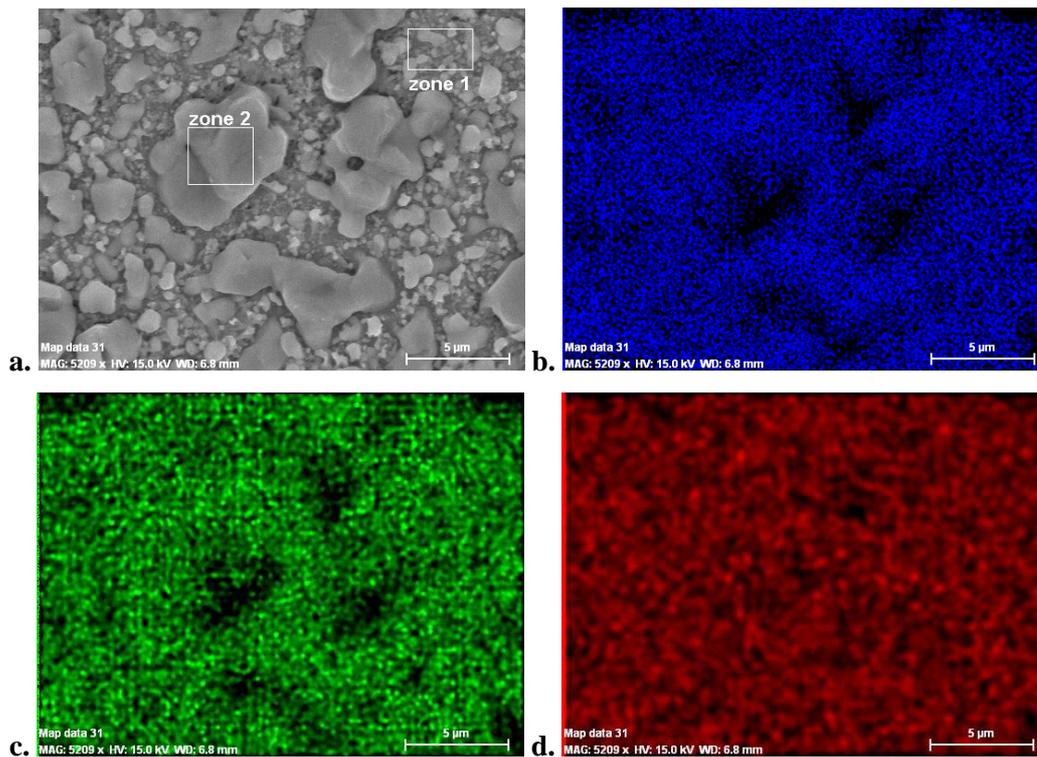


Figure IV-18 : **a.** Micrographies MEB d'un film sulfuré sous Ar sur substrat de verre SLG constitués de 5 couches, et Cartographie EDX de l'image **b.** Cu (en bleu), **c.** In (en vert), et **d.** S (en rouge)

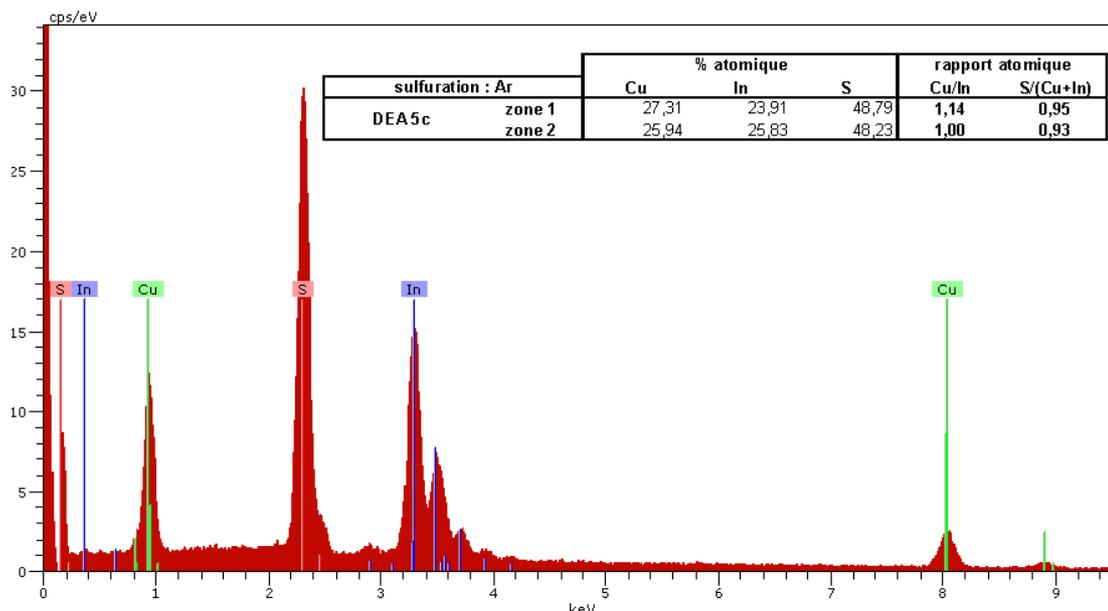


Figure IV-19 : Analyse EDX des zones 1 et 2 représentées sur la **figure IV-14 a**.

On observe que les grains les plus gros sont légèrement plus riches en cuivre ($\text{Cu/In} = 1.14$) par rapport aux grains les plus petits ($\text{Cu/In} = 1$). Les rapports atomiques $\text{S}/(\text{Cu+In})$ sont calculés à 0.93 et 0.95, et restent proche de 1 (valeur stœchiométrique). L'analyse élémentaire de ces grains de très grandes tailles n'a donc pas révélée de différence significative avec les zones composées de grains plus petits.

IV.3.2.2.2 Evolution de l'état de surface en fonction du nombre de dépôts et de l'atmosphère utilisée

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'analyse par DRX des films sulfurés sous argon a montré une forte croissance de la taille des cristallites entre les films constitués de 3 couches et ceux de 4 et 5 couches. Les films sulfurés sous argon hydrogéné ne présentent aucune évolution de la taille des cristallites en fonction du nombre de dépôts.

Une nette augmentation de la taille des grains est visible, sur les micrographies (sur substrat de verre) représentées aux **figures IV-20 a., b.**, entre les films sulfurés sous Ar, constitués de : 3c (de l'ordre de 50 à 200 nm), et 5c (de 200 à 600 nm). En ce qui concerne les films 3c et 5c sulfurés sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$, représentés aux **figures IV-20 c., d.**, aucune différence significative n'est observée en terme de taille de grains (comprise entre 100 à 400 nm).

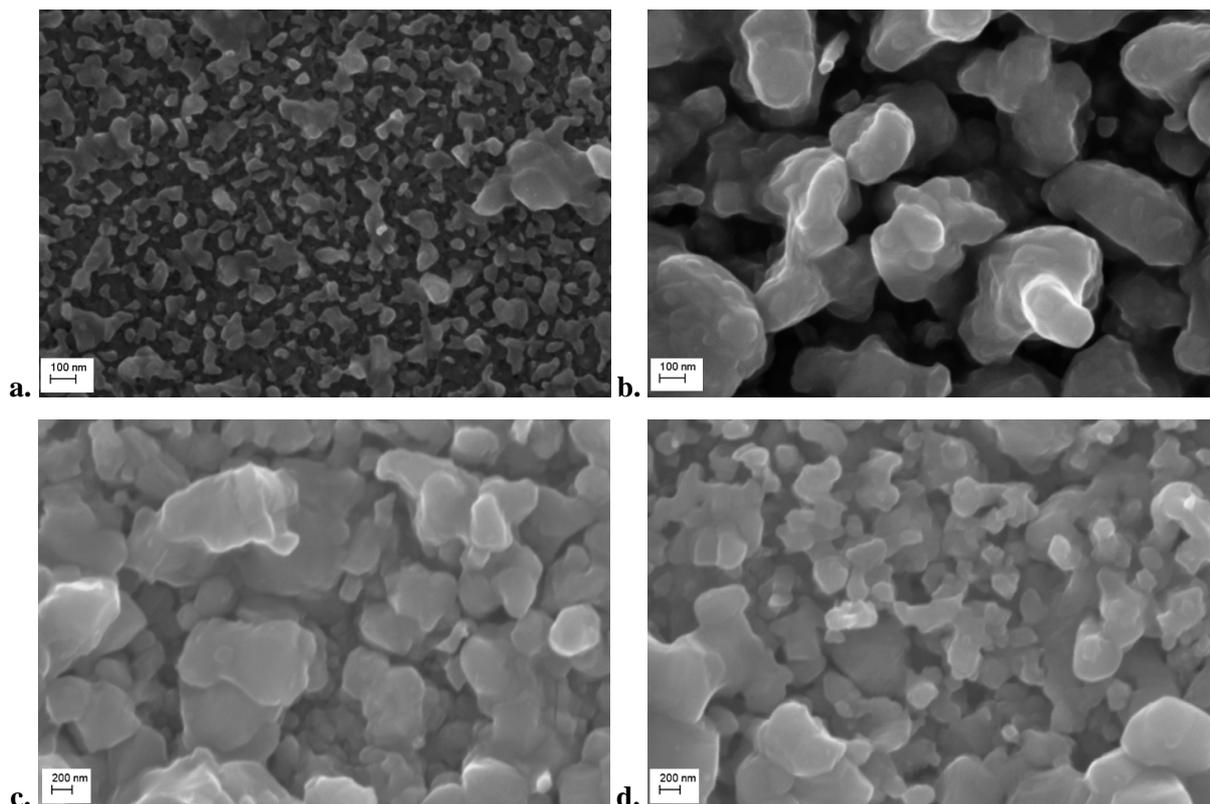


Figure IV-20 : Micrographies MEB de films sulfurés sur substrat de verre, (X50 000) sous Ar : **a.** 3c, **b.** 5c, et (X20 000) sous Ar/3% H_2 : **c.** 3c, **d.** 5c

IV.3.2.2.3 Etude de la corrélation entre l'épaisseur des films et le nombre de traitements thermiques de calcination associé, dans le cas de la sulfuration sous Ar

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, les traitements thermiques de calcination à 400°C sous air sont effectués successivement après chaque dépôt afin de former des films non fissurés. Le film 5c subit ainsi deux traitements de calcination supplémentaires par rapport au film 3c sur lequel trois couches de sols ont été déposées. Afin de pouvoir séparer les paramètres "épaisseur du film" et "nombre de traitement thermique", un film 3c a subit deux traitements de calcination supplémentaires. Les deux films ont ensuite été sulfurés sous Ar, (à 500°C pendant 30 minutes), puis imagés par MEB. Les **figures IV-21 a.** et **b.** représentent les micrographies de surface d'un film 3c et d'un film 5c ayant subits le même nombre de traitements thermiques de calcination. Le film 3c avec 5 traitements thermiques (**figure IV-21 a.**) et le film 3c avec 3 traitements thermiques (**figure IV-20 a.**) possèdent le même état de surface : une taille de grains de l'ordre de 50 nm à 200 nm. Le nombre de

traitements thermiques de calcination n'a donc aucune influence sur la taille des grains. A la vue de ces résultats, il apparaît donc que l'épaisseur du film (liée au nombre de dépôts) est le seul paramètre à influencer la taille des grains dans le cas de la sulfuration effectuée sous Ar.

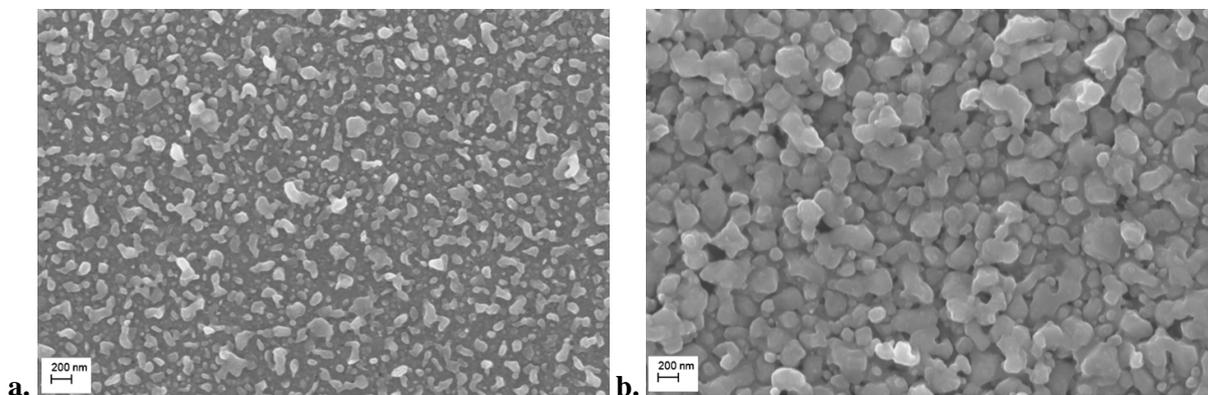


Figure IV-21 : Micrographies MEB (X20 000) de films sulfurés sous Ar sur substrat de verre, **a.** constitués de 3 dépôts et de 2 traitements à 400°C sous air supplémentaires, **b.** constitués de 5 dépôts

IV.3.2.3 Mesure de l'épaisseur des films

L'épaisseur des films de CuInS_2 synthétisés sur substrat SLG, ainsi que des films d'oxydes de Cu-In correspondants, a été mesurée à l'aide d'un profilomètre. Les valeurs sont présentées dans le **tableau IV-3**. Les épaisseurs des films d'oxydes de Cu-In mesurées par cette technique sur substrat de verre restent du même ordre de grandeur que les épaisseurs mesurées par MEB au chapitre III. Cependant, les épaisseurs des films de CuInS_2 mesurées sur substrat de verre sont bien plus élevées que celle évaluées par MEB sur les substrats de silicium. En effet, l'épaisseur des films de CuInS_2 sur substrat de Si, (sans prendre en compte la croissance des grains en surface), reste inchangée avant et après sulfuration (**figure IV-13**), alors que l'épaisseur des films de CuInS_2 sur substrat de verre augmente après sulfuration.

substrat de verre SLG		
liant : DEA		épaisseur mesurée par profilométrie
nombre de dépôts	films d'oxydes de Cu-In	films de CuInS_2
3c	1 μm	1,4 μm
4c	1,3 μm	1,7 μm
5c	1,7 μm	2,1 μm

Tableau IV-3 : Mesure des épaisseurs par profilométrie des films d'oxydes de Cu-In formés à partir de DEA et sulfurés sous Ar ou sous Ar/3% H_2 sur substrat de verre SLG

Les épaisseurs des films de CuInS_2 données dans le **tableau IV-3** sont identiques pour les films sulfurés sous argon ou sous argon hydrogéné. Elles sont évaluées sans prendre en compte la croissance des grains en surface qui se traduit par des pics sur les analyses de profil entre 600 nm et 1 μm . Cette rugosité de surface importante est en accord avec l'analyse AFM correspondante (**figure IV-16 b.**).

Nous pouvons également conclure que l'épaisseur des films de CuInS_2 , constitués de 3 à 5 dépôts de sols à base de DEA, est comprise entre 1.4 et 1.7 μm (sur substrat de verre). L'objectif, fixé dans notre cahier des charges, de réaliser un film de CuInS_2 d'une épaisseur comprise entre 1 et 2 μm a donc été atteint.

IV.3.3 Propriétés optiques

La détermination des propriétés optiques et électriques présentées au IV.2.3 et IV.2.4 ont été effectuées sur les substrats de verre SLG avec les épaisseurs présentées ci-dessus.

IV.3.3.1 Notions de base

Les propriétés optiques qui caractérisent un film photo-absorbant sont le coefficient d'absorption (α), ainsi que le gap optique (E_g). Ces grandeurs ont été définies dans le chapitre I, aux sous-parties I.2.1.2 et I.2.2.1 p.24. Les films de CuInS_2 ont été analysés par spectroscopie UV-Visible-Proche Infrarouge (UV-VIS-nIR) dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 400 nm et 1200 nm. A partir du spectre de transmission optique enregistré, il est possible d'évaluer le coefficient d'absorption " α " du matériau et de déterminer son gap " E_g ".

Soit " T " le coefficient de transmission, et " d ", l'épaisseur du film (exprimé en cm), on peut évaluer, (en négligeant les phénomènes de réflexions aux interfaces), le coefficient d'absorption " α " (exprimé en cm^{-1}) à l'aide de la relation de Lambert-Beer :

$$T = e^{-\alpha d} \Leftrightarrow \alpha = \frac{\ln(1/T)}{d}$$

Dans le cas d'un gap direct, le coefficient d'absorption " α " d'un matériau est relié à l'énergie des photons " $h\nu$ " par la relation de Tauc [46, 47] :

$$\alpha h\nu = A.(h\nu - E_g)^{1/2}$$

L'énergie des photons, $E = h\nu$, est exprimée en eV ($E = 1241.9/\lambda(\text{nm})$) présentée au I.2.1.2 p.24). "A" est définie comme une constante et "E_g" est le gap associé au matériau (exprimée en eV).

Le gap "E_g" est alors déterminé en traçant "($\alpha h\nu$)²" en fonction de "hν". L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe donne la valeur de E_g pour ($\alpha h\nu$)² = 0.

IV.3.3.2 Coefficient d'absorption et gap optique des films

Les spectres de transmission optique T (%) des films de CuInS₂ constitués de 3 à 5 dépôts et sulfurés sous Ar ou sous Ar/3%H₂ sont représentés respectivement aux **figures IV-22 a. et b.** La transmission optique est proche de 0% dans le domaine du visible (400 - 800 nm) démontrant clairement une absorption des films de CuInS₂ efficace dans ce domaine de longueur d'onde. La transmittance augmente ensuite rapidement pour des longueurs d'onde supérieures à 800 nm.

Le coefficient d'absorption α (cm⁻¹) a été calculé pour les films composés de 3 dépôts et sulfurés sous Ar et sous Ar/3%H₂ (**figure IV-23**). L'épaisseur considérée pour ces films est de 1.4 μm (**tableau IV-3**). Le coefficient d'absorption est du même ordre de grandeur quel que soit l'atmosphère de sulfuration et reste supérieur à 3.10⁴ cm⁻¹ dans le domaine du visible (400 - 800 nm). Cette valeur de α traduit une absorption efficace du spectre solaire dans le domaine du visible.

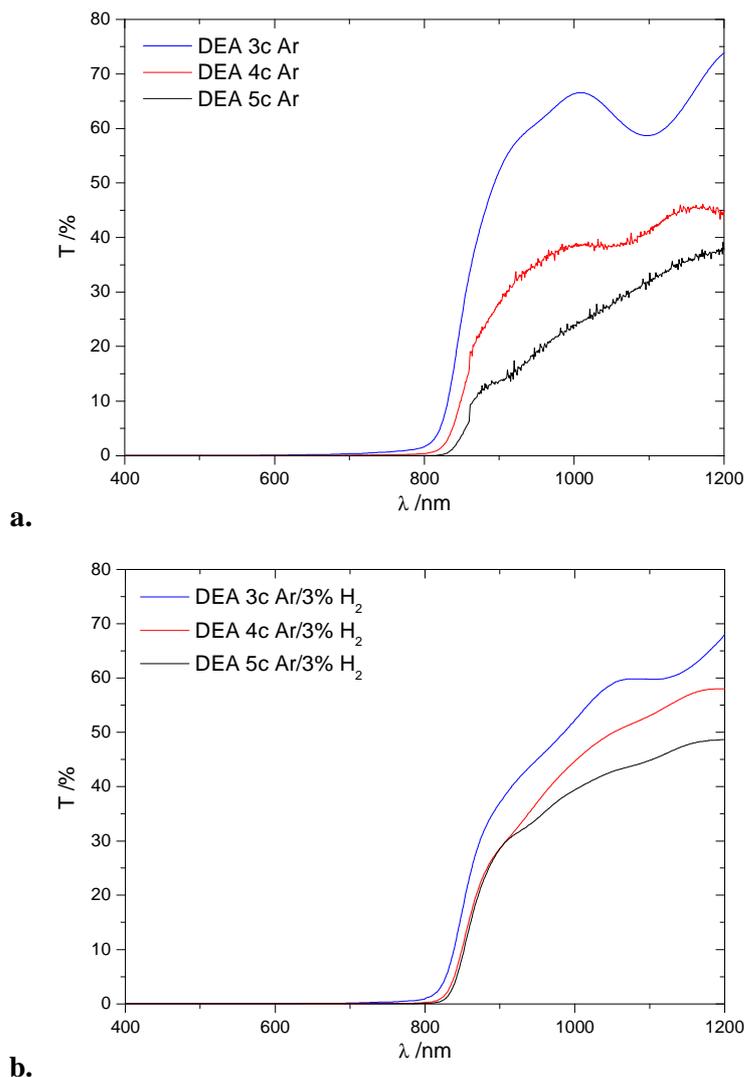


Figure IV-22 : Spectre UV représentant la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour les films de CuInS_2 constitués de 3c, 4c, et 5c et sulfurés **a.** sous Ar et **b.** sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$

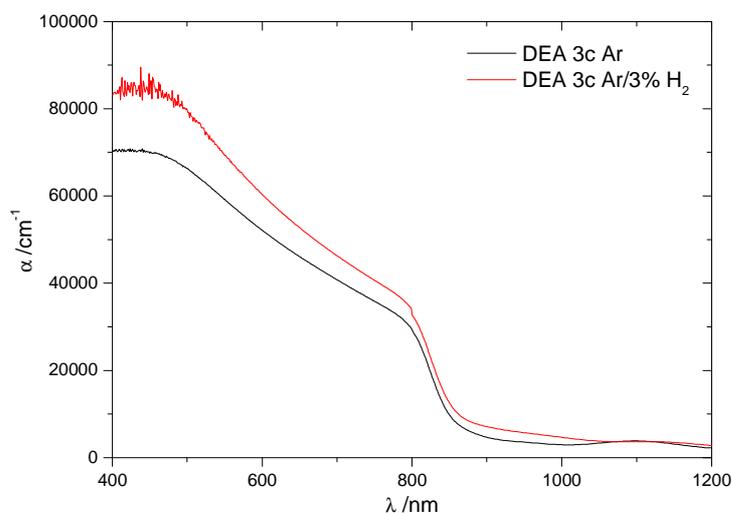


Figure IV-23 : Spectre UV représentant le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour les films de CuInS_2 constitués de 3 couches et sulfurés sous Ar et sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$

Les **figures IV-24 a.** et **b.** représentent ces courbes pour les films constitués de 3 à 5 dépôts et sulfurés respectivement sous Ar et sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$. Les équations des régressions linéaires effectuées sont également indiquées.

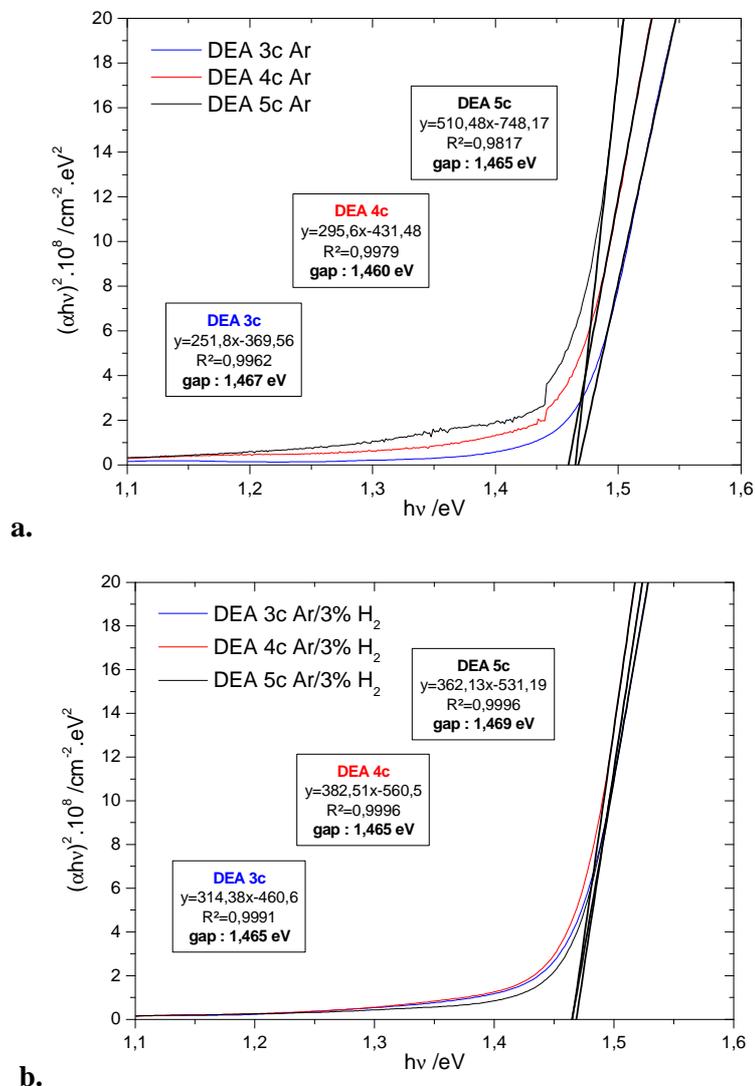


Figure IV-24 : Courbes représentant $(\alpha hv)^2 \cdot 10^8$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^2$) en fonction de $h\nu$ (eV) pour les films de CuInS_2 constitués de 3c, 4c, et 5c et sulfurés **a.** sous Ar et **b.** sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$

Les gaps calculés sont tous compris entre 1.46 et 1.47 eV, ce qui montre la bonne homogénéité des films en fonction du nombre de dépôts et leur qualité optique. Ces valeurs de 1.46 et 1.47 eV sont en accord avec les valeurs rapportées dans des travaux concernant des films de CuInS_2 élaborés par voie sol-gel [13] mais également par d'autres techniques de synthèse [12, 40, 42]. La valeur du gap mesuré est très proche de la valeur du gap théorique (1.53 eV).

Les films de CuInS_2 synthétisés à partir du sol de DEA montrent de bonnes propriétés optiques ainsi qu'une bonne homogénéité en fonction du nombre de dépôts réalisés. Aucune différence significative n'est observée entre les films sulfurés sous argon et ceux sulfurés sous argon hydrogéné.

IV.3.4 Propriétés électriques

IV.3.4.1 Notions de base

La résistance d'un matériau "R" (en Ω) pour un volume donné est donnée par la relation suivante (figure IV-25) :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \text{ et } S = e \times l$$

Avec "ρ" la résistivité (en $\Omega \cdot \text{cm}$), "L" la longueur (en cm) et "S" la section (en cm^2) définit comme le produit de l'épaisseur "e" (en cm) et de la largeur "l" (en cm).

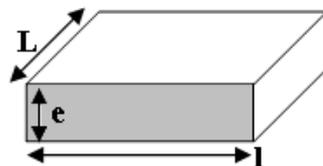


Figure IV-25 : Schéma définissant la résistance d'un matériau

La résistance du matériau devient la résistance carrée " R_{\square} " (en Ω/\square) si la surface de mesure forme un carré ($L = l$). Dans ce cas, la relation ne dépend que de la résistivité et de l'épaisseur.

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e}$$

La résistance carré est également liée à la mobilité " μ " (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et au nombre de porteurs de charge volumique "n" (en cm^{-3}) par la relation suivante :

$$R_{\square} = \frac{1}{\mu \cdot n \cdot e \cdot C}$$

Avec “C” la charge d’un électron ($-1,6.10^{-19}$ C) ou d’un trou ($1,6.10^{-19}$ C) suivant la nature du porteur de charge, et “n” le nombre de porteurs de charge par unité de volume. Son signe indique également si le matériau est un semi-conducteur P ou N : si $n > 0$, le semi-conducteur est de type P ; et si $n < 0$, le semi-conducteur est de type N.

Les grandeurs caractérisant les propriétés électriques des films minces de CuInS_2 sont la résistivité “ ρ ” (en $\Omega.\text{cm}$), la mobilité des porteurs de charge “ μ ” (en $\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) et le nombre de porteurs de charge volumique “n” (en cm^{-3}). Ces grandeurs ont été mesurées par la technique conventionnelle sous quatre pointes à l’aide d’un banc à effet Hall en suivant la méthode de Van der Pauw. La méthode de Van der Pauw consiste en la réalisation de paramètres “trèfles” identiques à celui représenté à la **figure IV-26**. Les quatre points visibles sur le trèfle montrent l’emplacement des quatre pointes de mesure ayant pour rôle la caractérisation électrique de la zone carrée située au centre.

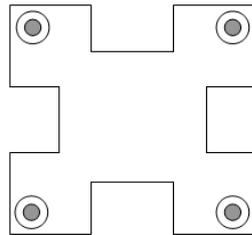


Figure IV-26 : Schéma représentant un trèfle de mesure par effet Hall suivant la méthode de Van der Pauw

IV.3.4.2 Procédé de réalisation des trèfles

Afin d’effectuer les mesures électriques par effet Hall, un procédé de réalisation des trèfles a été élaboré sur les films minces de CuInS_2 synthétisés sur substrat de verre SLG. Le substrat de verre a été privilégié pour son caractère isolant, n’introduisant aucune conductivité électronique parasite. Ce procédé est représenté à la **figure IV-27** et permet de réaliser des trèfles de 5 mm de côté.

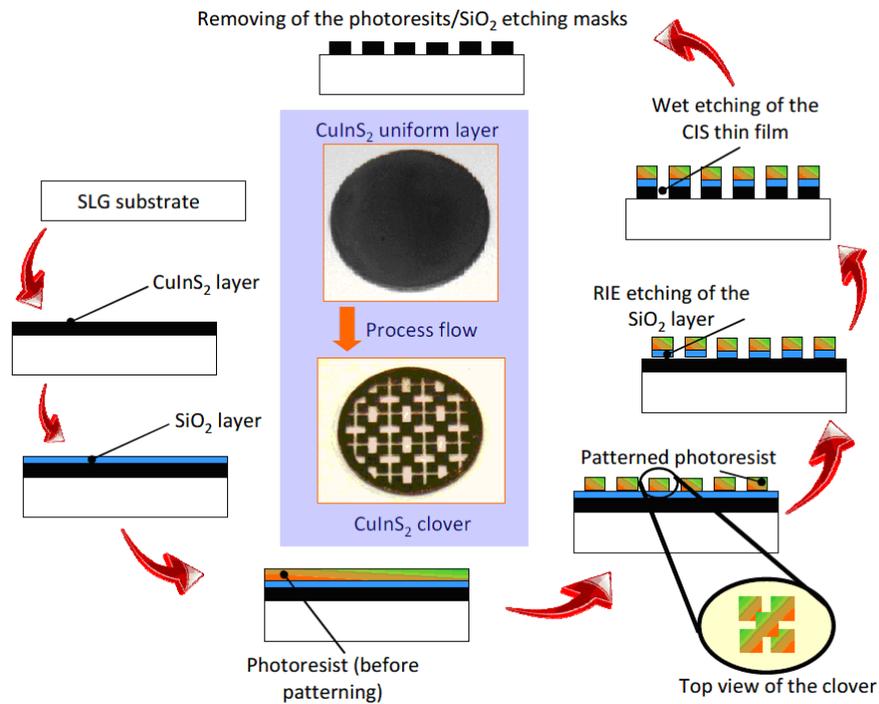


Figure IV-27 : Procédé de réalisation de trèfles du CuInS₂ sur substrat SLG

Une couche de dioxyde de silicium (SiO₂) de 200 nm d'épaisseur est tout d'abord déposée à basse température (150°C) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced-Chemical Vapour Deposition : PE-CVD) sur le film mince de CuInS₂. Ensuite, une couche de résine photosensible (ref. S1818 Shipley) d'environ 1.5 μm d'épaisseur est déposée par spin-coating (équipement GYRSET RC8 SUSS MicroTec). Après un léger recuit (110°C pendant 3 minutes), la résine est exposée à une source UV sous un masque physique, puis développée afin de révéler les motifs de trèfles. Un procédé de gravure ionique réactive (reactive ion etching : RIE) (50 mTorr - 180 W) à partir d'un mélange de gaz fluoré (CHF₃ : 40 sccm / CF₄ : 40 sccm) permet la gravure sélective de la couche de SiO₂ grâce au masque de résine. L'épaisseur de ces deux couches a été préliminairement étudiée pour être compatible avec le procédé proposé. Le film mince de CuInS₂ subit alors une gravure humide dans une solution Piranha diluée (H₂SO₄/H₂O₂/H₂O : 1/1/5 en volume). L'attaque chimique du film de CuInS₂ est réitérée jusqu'à ce que la zone entre les trèfles soit complètement retirée comme sur l'illustration représentée à la **figure IV-27**. La couche de résine restante est ensuite retirée en effectuant une gravure RIE à base d'oxygène, gravure dont les paramètres ont été ajustés pour être non destructive de la couche de film mince mais permettant un décapage du masque de résine. En dernier lieu, la couche de SiO₂ restante sur les trèfles est enlevée par RIE avec le même mélange de gaz fluorés que celui utilisé

précédemment. Les trèfles sont ainsi formés. Les mesures électriques par effet Hall sont réalisées en positionnant les quatre pointes de mesure aux quatre coins d'un trèfle.

IV.3.4.3 Mesures par effet hall

IV.3.4.3.1 Propriétés électriques des films sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$

Les caractérisations électriques ont montrés que les films de CuInS_2 sulfurés sous argon hydrogéné étaient résistifs et ceci quel que soient leurs épaisseurs (de 3 à 5 couches). Ils ne présentent, de ce fait, pas d'intérêt pour notre application. Les essais complémentaires de sulfuration sous cette atmosphère ont été effectués à des températures et des temps de paliers plus élevés (à 550°C , pendant 30 minutes ou 1h), dans le but d'améliorer la cristallisation des films. Cependant, aucun essai réalisé sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ n'a permis l'élaboration de films avec les propriétés électriques attendues. Ce comportement résistif pourrait être lié à leurs plus faibles croissances de grains en surfaces (**figures IV-15** et **IV-20**), bien qu'aucune justification ne puisse être apportée à ce sujet.

IV.3.4.3.2 Propriétés électriques des films sulfurés sous Ar

Dans le cas de la sulfuration sous argon, hormis les films constitués de 3 couches, les films comportant 4 et 5 couches sont des semi-conducteurs de type P. Les propriétés électriques des films de CuInS_2 constitués de 4 et 5 couches ont donc pu être mesurées par effet Hall. Des trèfles sur substrat de verre SLG ont été réalisés suivant le protocole présenté au IV.2.4.2. Le **tableau IV-4** représente les valeurs de résistivité " ρ " ($\Omega\cdot\text{cm}$), de mobilité " μ " ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) ainsi que du nombre de porteurs " n " (cm^{-3}) des films de CuInS_2 correspondants, en fonction du temps de vieillissement (2, 14, et 24 jours).

La résistivité diminue de 130 à $40 \Omega\cdot\text{cm}$ avec l'augmentation du nombre de dépôts (4 et 5 couches), tandis que la mobilité des porteurs de charges augmente de 2 à $9 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Les densités des porteurs sont semblables pour les deux films et sont comprise entre $1,3 - 2,7\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La densité de porteur est positive ce qui prouve que les films de CuInS_2 sont bien des semi-conducteurs de type P. Toutes ces valeurs sont en accord avec celles obtenues sur des films de CuInS_2 élaborés par d'autres méthodes de synthèse [48-50].

Mesures électriques par effet Hall des films CuInS ₂				
liant : DEA	sulfuration sous Ar (500°C, 30min)		substrat de verre SLG	
nombre de dépôts	vieillessement (jours)	résistivité ρ (Ω .cm)	mobilité μ (cm^2 .V ⁻¹ .s ⁻¹)	nombre de porteurs n (cm^{-3})
4c	2	131	2.2	$2,1 \cdot 10^{16}$
4c	14	120	2.5	$2,1 \cdot 10^{16}$
4c	24	132	2.2	$2,2 \cdot 10^{16}$
5c	2	52	9,6	$1,3 \cdot 10^{16}$
5c	14	40	11,5	$1,4 \cdot 10^{16}$
5c	24	40	5,7	$2,7 \cdot 10^{16}$

Tableau IV-4 : Mesures électriques par effet Hall, en fonction du vieillissement, des films de CuInS₂ constitués de 4c et 5c et sulfurés sous Ar

Les propriétés électriques des films de CuInS₂ mesurés ne changent pas en fonction du temps. Ce comportement est totalement différent de celui observé sur des films de CuInS₂ déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence (RF-sputtering) et sulfurés sous H₂S [17]. Dans ces travaux, les propriétés électriques des films de CuInS₂ apparaissent instables lors d'un vieillissement sous air, ou d'un traitement thermique sous vide ou sous air. Ces travaux rapportent que le vieillissement de leurs films est dû à l'adsorption d'atomes d'hydrogène et d'oxygène en surface du film au contact de l'air ambiant. L'adsorption aurait pour effet de connecter, au fil du temps, les grains isolés de Cu_xS en surface. Les propriétés d'un film semi-conducteurs, mesurées initialement, seraient alors représentatives de CuInS₂; tandis que les propriétés d'un film conducteur, mesurées après un vieillissement de 2 à 3 semaines, seraient caractéristiques de Cu_xS. Les propriétés électriques des films de CuInS₂ synthétisés à l'aide du procédé sol-gel élaboré sont stables au cours du temps. Cette différence peut être expliquée par le fait que le procédé sol-gel effectue la sulfuration à pression atmosphérique. En effet, un vieillissement rapide dû à la dépression effectuée en fin de dépôt par pulvérisation cathodique est prévisible. De plus, la stabilité des propriétés électriques des films synthétisés par voie sol-gel est confortée par l'absence de Cu_xS en surface.

Les films de CuInS₂, constitués de 4 à 5 dépôts du sol à base de DEA, et sulfurés sous argon, possèdent donc des propriétés électriques stables et convenables pour la réalisation d'une cellule solaire. A notre connaissance, il s'agit du premier exemple de ce type de caractérisations électriques sur des films de CuInS₂ synthétisés par voie sol-gel. Le procédé de réalisation des trèfles ainsi que les propriétés électriques ont fait l'objet d'une publication [51].

IV.4 Etude des films de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ réalisés à partir de MEA

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus avec les films de CuInS_2 et de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ réalisés à partir des sols de Cu-In et de Cu-In-Ga à base de MEA. Pour la réalisation des films de CuInS_2 à partir du sol à base de MEA, nous avons également étudié l'influence de la nature du gaz porteur lors de l'étape de sulfuration : neutre ou réductrice. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le **tableau IV-1**. La sulfuration est effectuée avec un palier de 30 minutes à 500°C . Comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, les films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ont été réalisés en faisant varier le taux de substitution "x" de l'indium par le gallium entre 0.1 et 0.4, par pas de 0.05. L'effet taux d'incorporation de gallium dans les films sera étudié dans le cas de la sulfuration sous atmosphère réductrice ($\text{Ar}/3\%\text{H}_2$). Une première partie sera consacrée à l'analyse structurale et élémentaire des films sulfurés. Les résultats de l'étude morphologique seront présentés dans une seconde partie. Enfin, les propriétés optiques et électriques de ces films seront décrites en dernières parties.

IV.4.1 Analyse structurale et élémentaire

IV.4.1.1 Analyse cristallographique

IV.4.1.1.1 Films de CuInS_2 formés à partir de MEA

L'analyse de la structure des films sulfurés a été effectuée par Diffraction aux Rayons X (DRX) sur les substrats de verre sodocalcique (SLG). Les **figures IV-28 a. et b.** représentent les diffractogrammes des deux films de CuInS_2 réalisés à partir du dépôt de 3 couches d'un sol de Cu-In base de MEA sulfurés sous Ar pour le premier, et sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ pour le second. Les identifications de phases confirment, dans les deux cas, la présence de la phase chalcopyrite CuInS_2 (fiche JCPDS 047-1372). On observe sur le diffractogramme du film sulfuré sous Ar (**figure IV-28 a.**) un pic de diffraction supplémentaire, pour un angle de 30.5° en 2θ . Ce pic est attribué au plan (222) de la phase cubique de In_2O_3 (fiche JCPDS 006-0416). Les deux diffractogrammes indiquent également une intensité relative $I_{(112)}/I_{(024)} > 4$ ce qui montre une légère orientation préférentielle suivant le plan (112). Ces observations sont similaires à celles effectuées sur les films de CuInS_2 formés à partir du sol de DEA au IV.3.1.1.

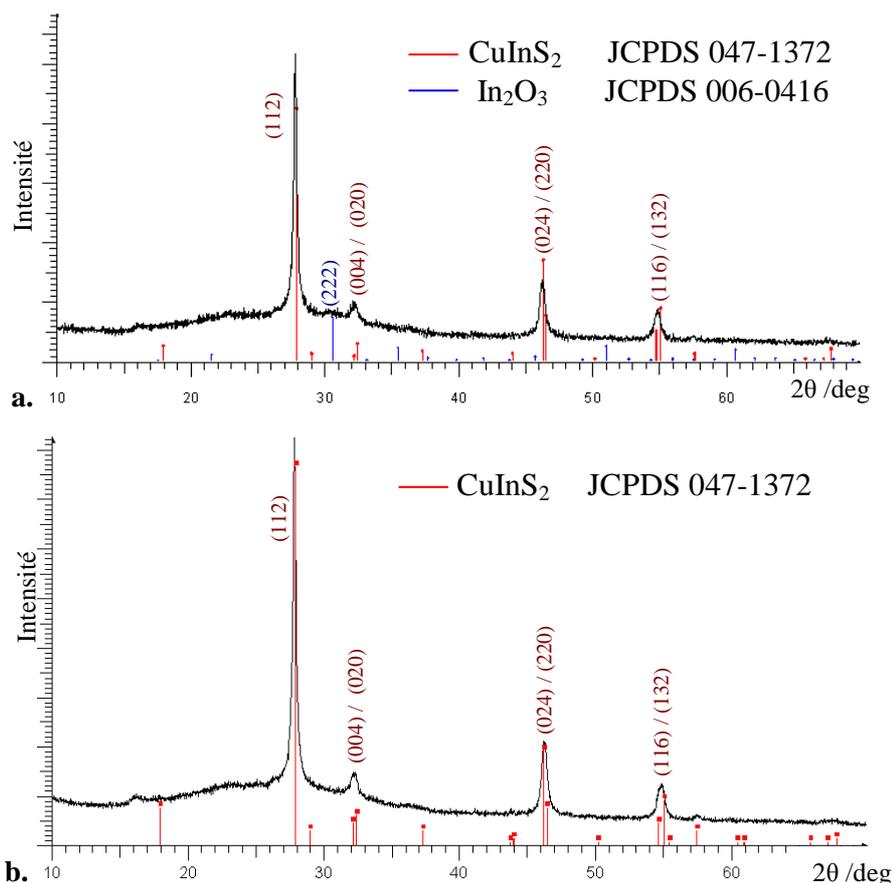


Figure IV-28 : Diffractogrammes des films d'oxydes de Cu-In à base de MEA, sulfurés : **a.** sous Ar et **b.** sous Ar/3% H_2

IV.4.1.1.2 Incorporation du gallium dans les films

L'incorporation du gallium a été suivie par analyse DRX, pour des films minces constitués de 3 couches, et sulfurés sous Ar/3% H_2 (sur substrat de verre SLG). Les diffractogrammes représentés en noirs sur les **figures IV-29 a., b., et c.** sont caractéristiques des films de $CuIn_{(1-x)}Ga_xS_2$ pour un taux de substitution "x" variant de 0.1 à 0.4 (par pas de 0.05). Le diffractogramme représenté en rouge est celui du film de $CuInS_2$ ($x = 0$). La phase chalcopirite $CuInS_2$ ($x = 0$) est mise en évidence par les pics situés à des angles 2θ de 27.8° , 32.0° , 46.2° , et 55.1° étant attribués respectivement aux plans cristallins (112), (004)/(020), (024)/(220), et (116)/(132). Un décalage en 2θ des pics de diffraction, relié au taux d'incorporation de gallium, est observé.

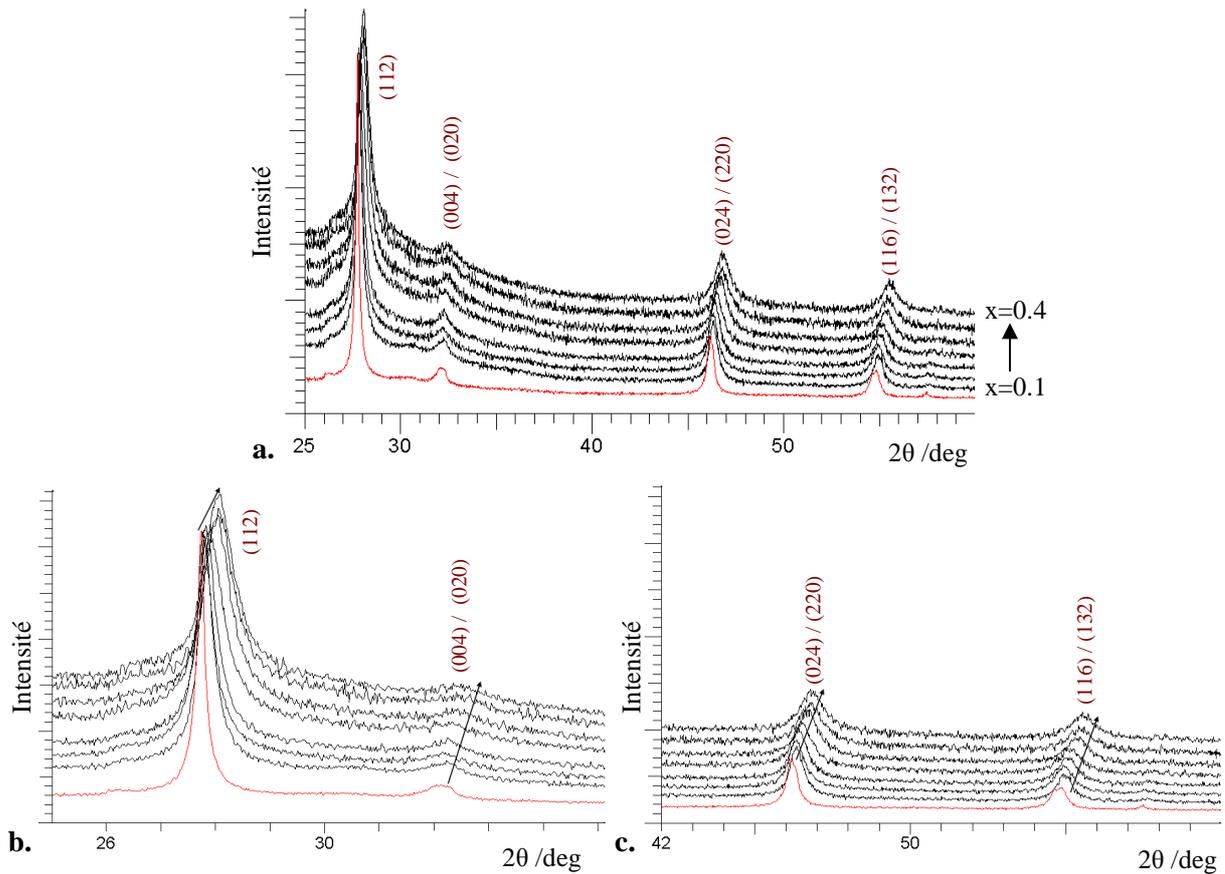


Figure IV-29 : a., b., c., Diffractogrammes des films d'oxydes de Cu-In-Ga à base de MEA, sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ pour un taux de Ga variant de 0 (en rouge) à 0.4 (en noir)

Suivant la loi de Bragg : $n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$, avec :

- n : nombre entier définissant l'ordre de diffraction
- λ : longueur d'onde de diffraction ($\text{Cu K}\alpha_1$)
- d_{hkl} : distance inter-réticulaire des plans (hkl), « h, k, l » étant appelés indices de Miller
- θ : demi angle de déviation

Le décalage des pics de diffraction vers des positions angulaires plus élevés s'accompagne donc d'une diminution de " d_{hkl} " et relève ainsi d'une contraction de la maille. La contraction de la maille due à l'insertion du gallium paraît évidente car l'atome de gallium (rayon atomique : 130 ppm) est plus petit que l'atome d'indium (rayon atomique : 155 ppm). Cependant, une étude plus approfondie est nécessaire pour savoir s'il s'agit bien d'une solution solide de substitution (mélange d'éléments à l'échelle atomique partageant les mêmes sites d'une structure cristallographique, formant ainsi un solide homogène), et non d'une ségrégation de phase.

Dans le cas d'un cristal, les intensités des pics de diffraction sont liées à la position et à la nature des atomes tandis que la position angulaire des pics est reliée au réseau cristallin. Les positions angulaires des raies de diffraction sont donc caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. Une fois le réseau déterminé, il est possible de calculer les distances inter-réticulaires des plans atomiques diffractants et ainsi accéder aux paramètres de maille. Les paramètres d'une maille quadratique (cas de la phase chalcopyrite), "a" et "c", sont reliés à la distance des plans inter-réticulaire "d_{hkl}", pour une famille de plans (hkl) donnée, par la relation suivante :

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

Dans une solution solide complète, la loi de Végard [52] montre que les paramètres de maille évoluent linéairement avec la composition atomique. Une étude par affinement des paramètres de maille a alors été effectuée sur les diffractogrammes représentés aux **figures IV-29** à l'aide du logiciel FPPM (Full Profil Pattern Matching) pour ainsi déterminer les paramètres de maille "a" et "c". Un exemple d'affinement des paramètres de maille est représenté à la **figure IV-30** sur le film de CuInS₂ (x = 0). Le logiciel établit, pour chaque diffractogramme, la forme des pics de diffraction grâce à un affinement pondéré (sans tenir compte de l'intensité des pics) par la technique des moindres carrés et définit ainsi la fonction la plus représentative (en rouge) du diffractogramme expérimental (en noir).

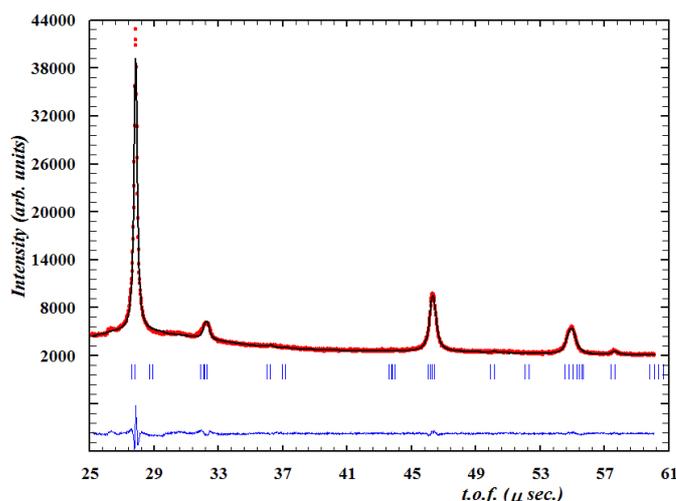


Figure IV-30 : Affinement du paramètre de maille à partir du diffractogramme du film de CuInS₂ à l'aide du logiciel FPPM (Full Profil Patern Matching)

Ladéconvolution des diffractogrammes permet donc de déterminer les paramètres de maille expérimentaux. Les paramètres de mailles “a” et “c” indiquées en Angström (Å), ainsi que le rapport c/a et le volume de la maille “V” sont rassemblés dans le **tableau IV-5** et la **figure IV-31** montre l’évolution de “a” et “c” en fonction de “x”, (x étant le taux de substitution en gallium dans le composé étudié).

x	paramètres de maille		rapport hauteur/largeur	volume de la maille
	a (Å)	c (Å)	c/a	V = a ² . c (Å ³)
0	5,5302	11,1250	2,0117	340,24
0,1	5,5220	11,0701	2,0047	337,56
0,15	5,5165	11,0690	2,0065	336,85
0,2	5,5069	11,0468	2,0060	335,00
0,25	5,5039	11,0414	2,0061	334,48
0,3	5,4934	10,9909	2,0007	331,68
0,35	5,4718	10,9987	2,0101	329,31
0,4	5,4662	10,9529	2,0037	327,27

Tableau IV-5 : Evolution des paramètres de maille “a” et “c” ainsi que du rapport hauteur/largeur “c/a” et du volume de la maille “V” en fonction du taux de substitution “x” en gallium

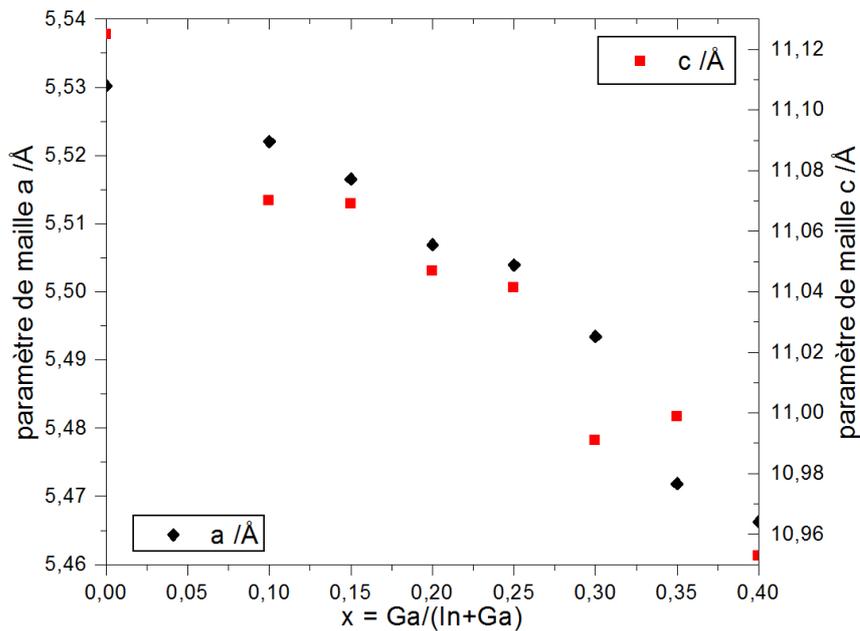


Figure IV-31 : Evolution linéaire des paramètres de maille “a” et “c” en fonction du taux de substitution “x” en gallium

On peut tout d’abord remarquer l’effet de contraction de la maille attendu avec la diminution de “a”, “c”, et “V” en fonction de taux de substitution “x” en gallium. Les

paramètres de maille calculés pour $x = 0$, ($a = 5.5302$; $c = 11.1250$), sont très proches des paramètres issus de la fiche JCPDS de CuInS_2 ($a = 5.5202$; $c = 11.1220$) [53]. De même, les paramètres de maille calculés pour $x = 0.4$, ($a = 5.4662$; $c = 10.9529$), sont très proches des paramètres issus de la fiche JCPDS de $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{S}_2$ (5.4516 ; 10.8881) [54]. La **figure IV-31**, montre une évolution linéaire de “a” et “c” en fonction de “x”. De plus, les paramètres de maille “a” et “c” évoluent proportionnellement entre eux, car le rapport “c/a” d’environ 2.0 reste constant.

L’effet de contraction de la maille est donc justifié par un phénomène de solution solide de substitution entre CuInS_2 et $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{S}_2$. L’affinement des paramètres de maille nous a ainsi permis de montrer la bonne incorporation du gallium dans les films de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ réalisés par voie sol-gel (pour x compris entre 0 et 0.4).

La loi de Végard, faisant uniquement référence à une solution solide complète (entre CuInS_2 et CuGaS_2), ne peut être mentionnée dans ce cas. Cependant, une étude précédente a montré des observations similaires et a démontré la validité de la loi de Végard sur des monocristaux de CuGaS_2 et de $\text{CuGa}_{(1-x)}\text{In}_x\text{S}_2$ [55].

IV.4.1.2 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires des films de CuInS_2 et de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, formés à partir de MEA et constitués de 3 dépôts, ont été effectuées par EDX sur les substrats de verre et sont représentées respectivement aux **figures IV-32** et **IV-33**.

Dans le cas des films de CuInS_2 , les rapports atomiques Cu/In et S/(Cu+In) sont compris entre 0.96 et 1.04. Aucune différence significative n’est observée entre les films sulfurés sous Ar ou sous Ar/3% H_2 à l’aide de cette technique d’analyse. Ces valeurs bien que semi-quantitatives témoignent de la bonne stoechiométrie des films de CuInS_2 .

Concernant les films de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, le taux de gallium mesuré ($\text{Ga}/(\text{Cu}+\text{In})$) reste en accord avec le taux de gallium “x” inséré à l’origine dans les sols. Le rapport S/(Cu+In+Ga), compris entre 0.95 et 1.05, témoigne d’une bonne stoechiométrie au niveau du soufre. En revanche, le rapport Cu/(In+Ga), compris entre 0.81 et 0.96, reste légèrement inférieure à 1.

Cependant, il est impossible de conclure à une perte de cuivre dans les films car ces valeurs restent semi-quantitatives. De plus, le calcul des pourcentages atomiques de cuivre et de gallium a été effectué par déconvolution de leurs raies d'absorption respectives autour de 1 keV. Ces raies d'absorption étant très proches entre le cuivre et le gallium, il est possible que la raie d'absorption du cuivre ait été sous-estimée.

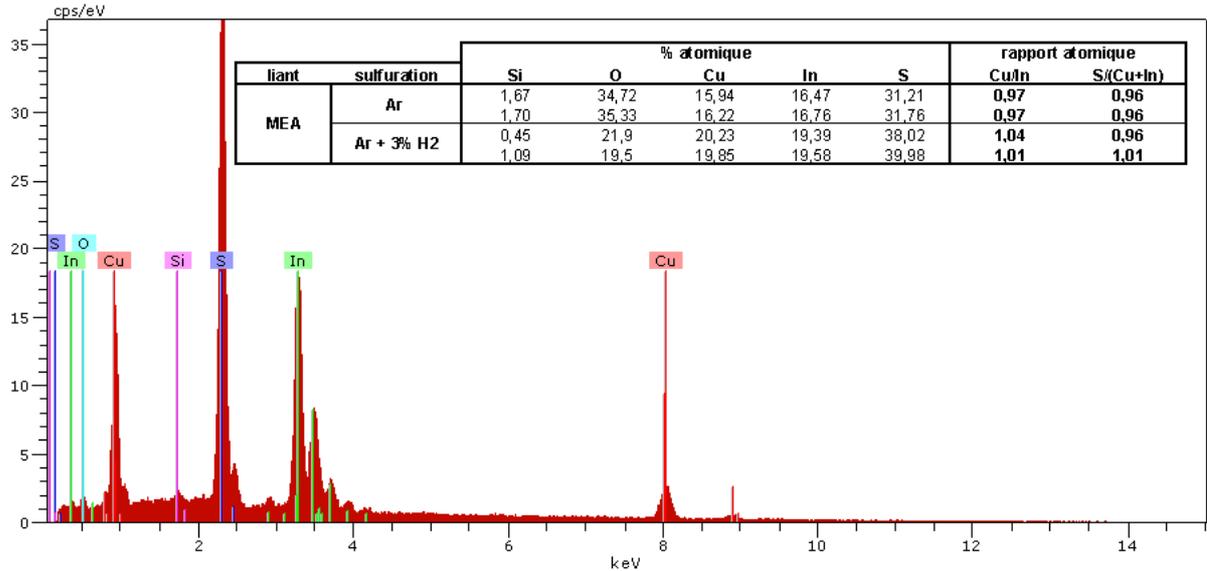


Figure IV-32 : Analyses EDX sur substrat SLG des films de CuInS_2 formés à partir de MEA, et sulfurés sous Ar ou sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$

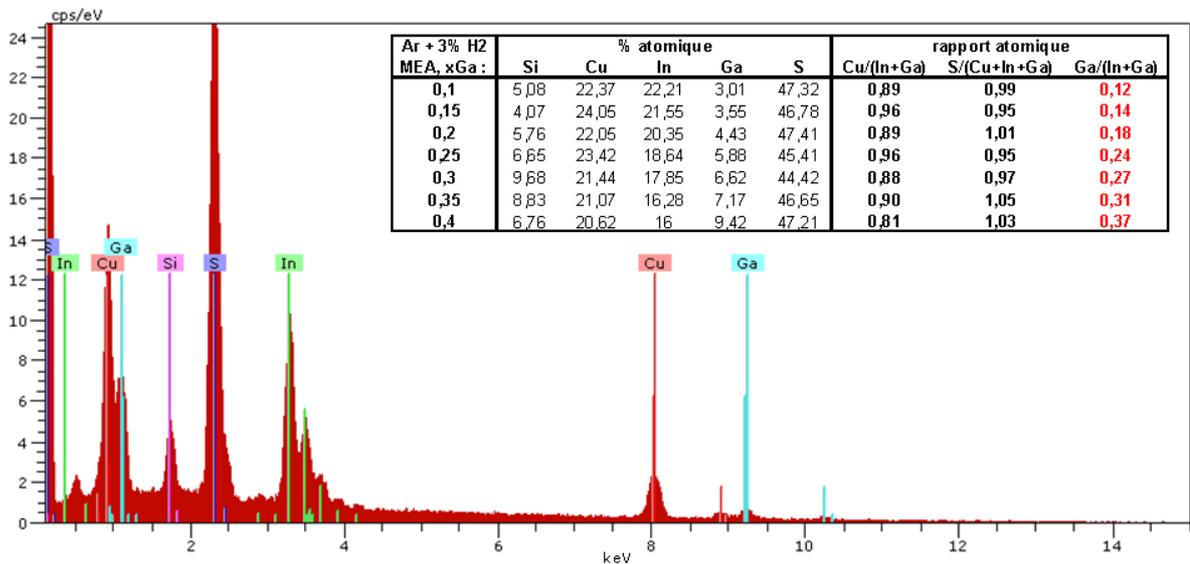


Figure IV-33 : Analyses EDX sur substrat SLG des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ formés à partir de MEA, pour "x" variant entre 0.1 et 0.4, et sulfurés sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$

Dans l'ensemble, les analyses élémentaires effectuées montrent une bonne stoechiométrie des composés formés (aux erreurs d'incertitude près).

IV.4.2 Etude morphologique

IV.4.2.1 Etude de la section transverse des films de CuInS_2

Les films de CuInS_2 formés à partir de MEA montrent la même morphologie que les films de CuInS_2 formés à partir du sol contenant la DEA. En effet, une forte croissance des grains en surface est observée. Les **figures IV-34 a.** et **b.** représentent les micrographies réalisés par MEB (substrat de silicium clivé avec inclinaison de 4°) des films de CuInS_2 constitués de 3 dépôts (3c), à base de MEA, et sulfurés respectivement sous Ar et sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$.

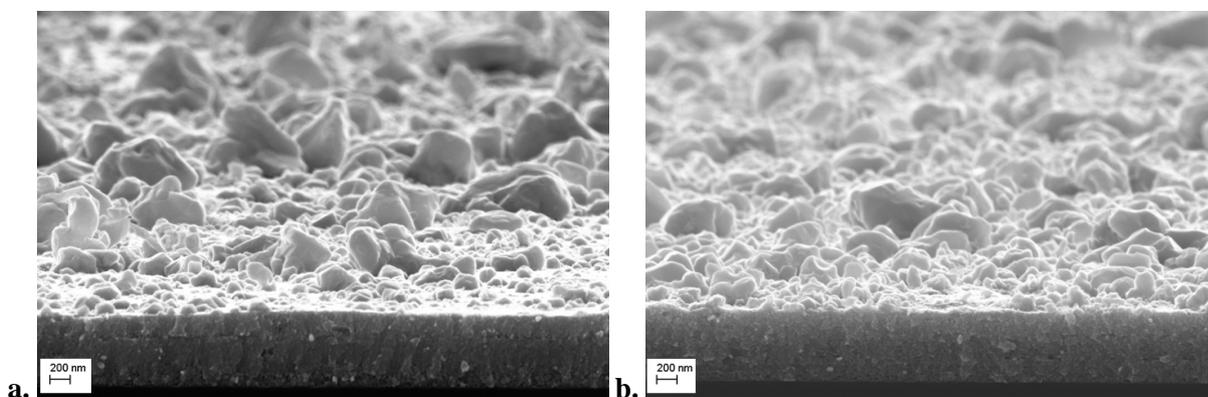


Figure IV-34 : Micrographies MEB (substrat Si) avec inclinaison de 4° (X20 000) des films de CuInS_2 3c (MEA), et sulfurés **a.** sous Ar, et **b.** sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$.

Les micrographies MEB de la section transverse des films CuInS_2 (3c) MEA sur substrat de Si et sulfurés sous Ar et sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ sont représentées aux **figures IV-35 a., b., c., et d.** . Les deux films sulfurés sous ces deux atmosphères différentes ont le même aspect. La section transverse des films apparaît compacte avec des grains de petites tailles. La surface est caractérisée par des grains de plus grandes tailles avec une forte rugosité. L'épaisseur de la section est d'environ 750 nm et reste égale à l'épaisseur mesurée pour le film d'oxyde de Cu-In (3c) correspondant, de 750 nm (**figure III-21** p.157).

On peut également observer que les interfaces entre les différents dépôts, visibles sur les films d'oxydes de Cu-In, ne sont plus visibles une fois la sulfuration effectuée. Le film apparaît ainsi uniforme, ce qui témoigne d'une bonne incorporation du soufre sur l'épaisseur total du film ainsi que d'une bonne cohésion entre les différents dépôts.

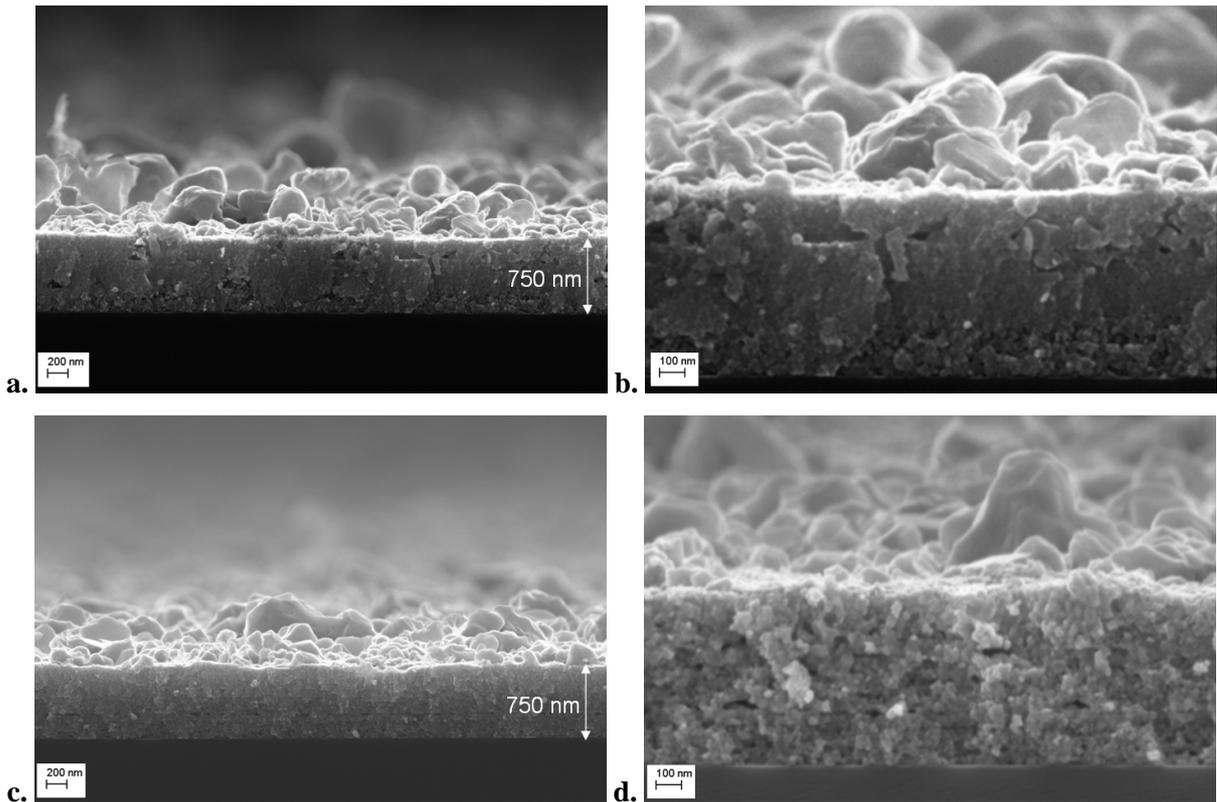


Figure IV-35 : Micrographies MEB (substrat Si) de films de CuInS_2 3c (MEA), sulfurés sous Ar : **a.** X20 000, **b.** X50 000, et sulfurés sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$: **c.** X20 000, **d.** X50 000

IV.4.2.2 Etude de l'état de surface des films

IV.4.2.2.1 Surface des films de CuInS_2

La surface des films de CuInS_2 à base de MEA, sulfurés sous Ar et sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$ sont représentées en fonction de la nature de leur substrat (silicium ou verre), aux **figures IV-36 a., b., c., et d.** Ces micrographies MEB montrent une différence de l'état de surface des films en fonction de la nature du substrat. Les films de CuInS_2 à base de MEA montrent une croissance de grains surfacique beaucoup plus importante sur substrat de silicium que sur substrat de verre. Ceci n'avait pas été remarqué pour les films formés à partir de DEA, en fonction de la nature du substrat (**figures IV-15**).

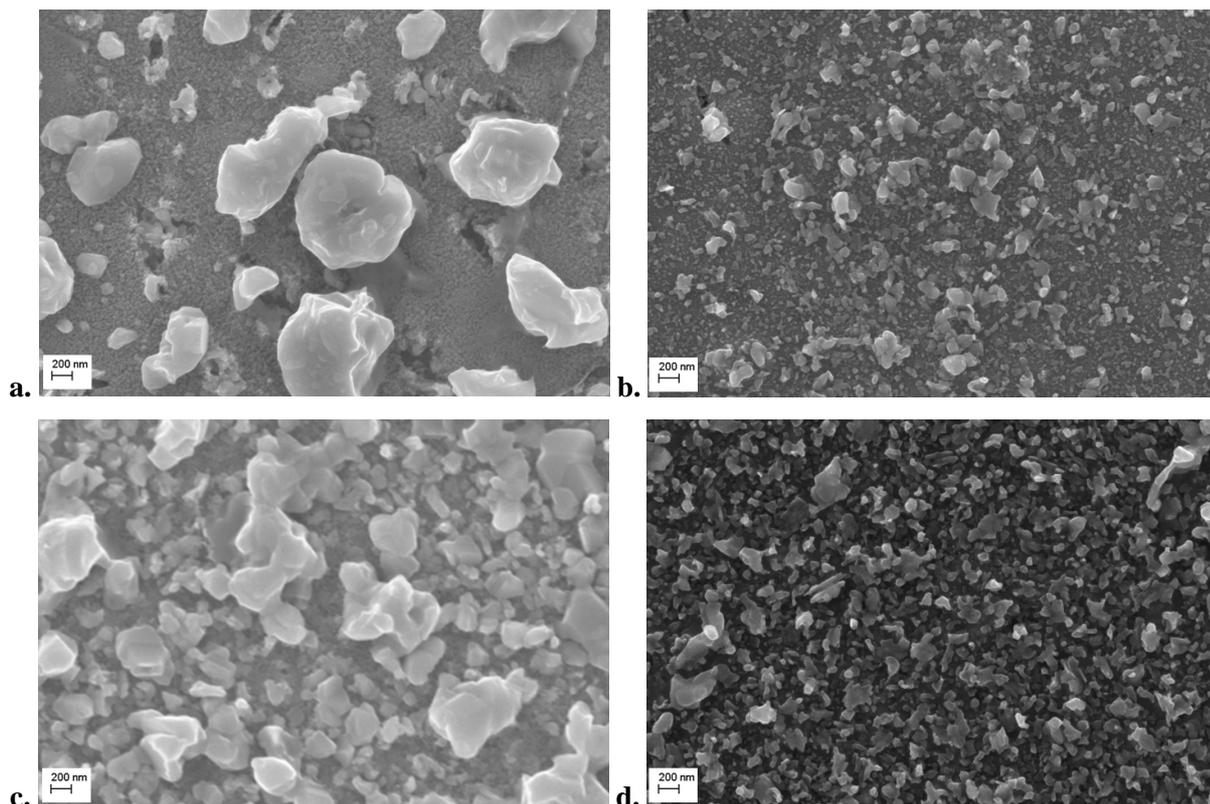


Figure IV-36 : Micrographies MEB (X20 000) de films de CuInS_2 3c (MEA), sulfurés sous Ar : **a.** substrat Si et **b.** substrat SLG, et sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$: **c.** substrat Si et **d.** substrat SLG

Expérimentalement, une différence est également observée entre les films sulfurés sous Ar et ceux sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$. La sulfuration sous Ar donne des films comportant des grains de plus grandes tailles mais dispersés, tandis que la sulfuration sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ donne une croissance de grains plus uniforme. Cette différence majeure entre la sulfuration sous argon et la sulfuration sous argon hydrogéné, dans le cas des films de CuInS_2 à base de MEA, reste une des principales raisons du choix de la sulfuration sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ pour la synthèse des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$.

IV.4.2.2.2 Surface des films contenant du gallium

Les micrographies MEB des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ pour un taux de substitution en gallium “x” de 0.1 ; 0.2 ; 0.3 et 0.4 sont représentées sur les **figures IV-37 a., b., c., et d.** Pour un taux en gallium “x” de 0.1 (**figure IV-37 a.**), la croissance en surface des grains reste homogène et semblable à celle observée pour le film de CuInS_2 (**figure IV-36 d.**). Cependant, au fur et à mesure que le taux de gallium augmente, la croissance des grains devient de plus

en plus aérée. On observe alors pour des taux en gallium “x” supérieurs à 0.2, des grains de grandes tailles dispersés et des grains de plus petites tailles. Cet état de surface inhomogène n’a malheureusement pas pu être évitée pour les films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$. Les films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ apparaissent donc localement peu homogènes.

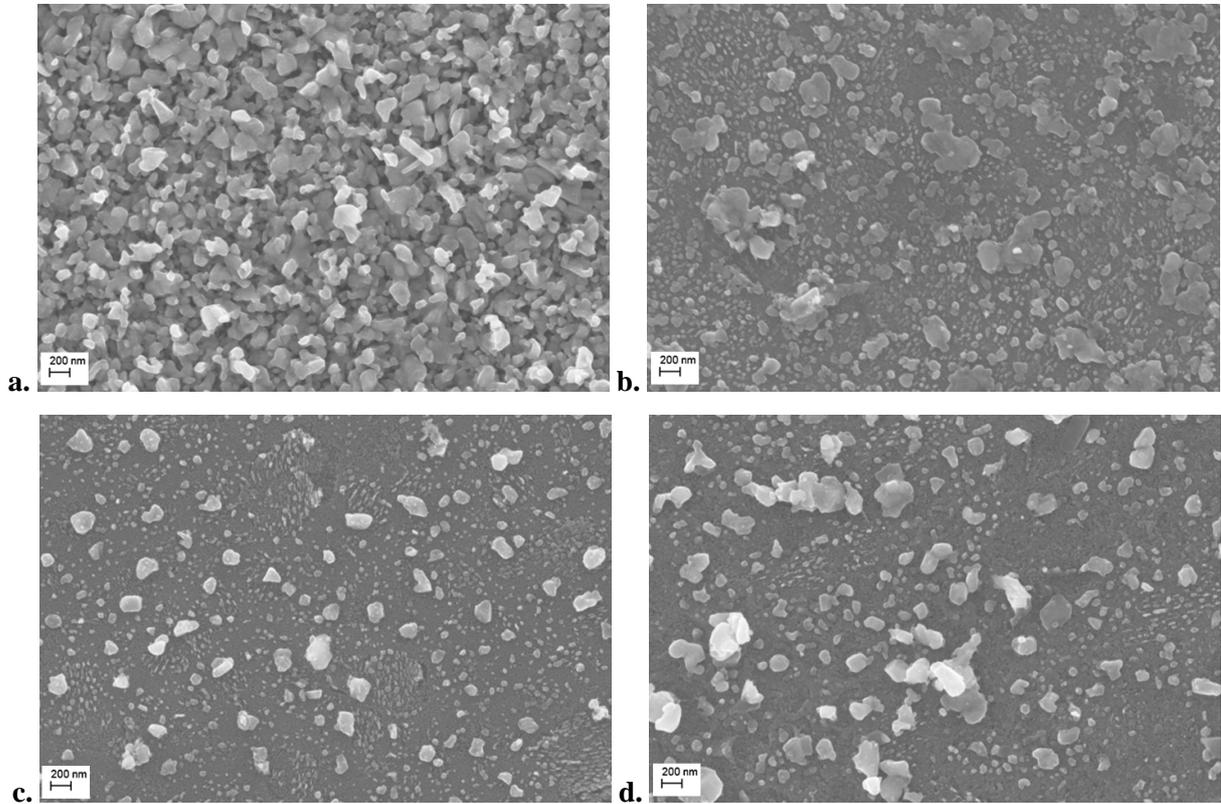


Figure IV-37 : Micrographies MEB (X20 000) sur substrat de verre des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 3c (MEA), sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$, avec : **a.** $x = 0.1$ **b.** $x = 0.2$ **c.** $x = 0.3$ et **d.** $x = 0.4$

Dans le cas des films de CuInS_2 formés à partir de DEA, la croissance des grains en surface dépendait du nombre de dépôts et donc de l’épaisseur des films (**figure IV-20**). Une perspective serait d’améliorer les paramètres de dépôt des sols à base de MEA afin de pouvoir déposer plus de 3 couches et ainsi former des films plus épais.

IV.4.3 Propriétés optiques

La détermination du coefficient d’absorption et du gap optique nécessite une mesure de l’épaisseur des films. Comme précédemment, l’épaisseur des films de CuInS_2 et de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ composés de 3 dépôts, et formés à partir de MEA sur substrat de verre SLG, a été évaluée par profilométrie. L’épaisseur de ces films est de $1\mu\text{m}$.

IV.4.3.1 Propriétés optiques des films de CuInS₂

Les spectres de transmission optique T (%) des films de CuInS₂ à base de MEA constitués de 3 dépôts, et sulfurés sous Ar et sous Ar/3%H₂ sont représentés à la **figure IV-38**. La transmission optique est proche de 0% dans le domaine du visible (400 - 800 nm). La photo-absorbance des films de CuInS₂ est donc efficace dans le domaine du visible. La transmittance augmente ensuite rapidement pour des longueurs d'onde supérieures à 800 nm.

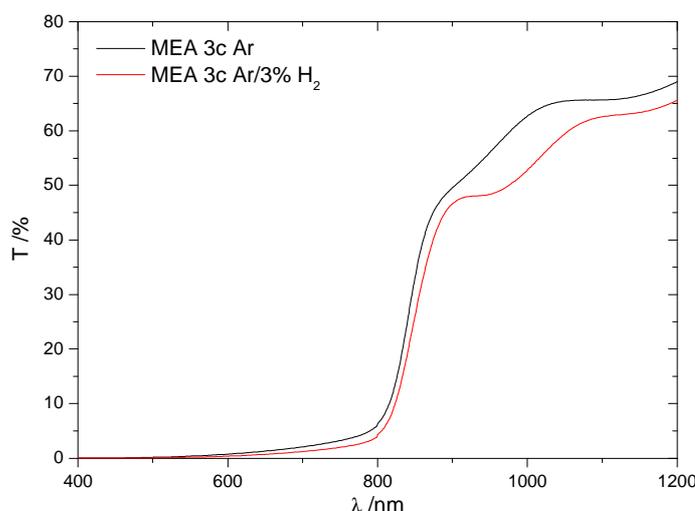


Figure IV-38 : Transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour les films de CuInS₂ 3c (MEA), et sulfurés sous Ar (en bleu) et sous Ar/3%H₂ (en rouge)

Le coefficient d'absorption α (cm⁻¹) a été évalué pour ces films et est représenté à la **figure IV-39** en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Le coefficient d'absorption est du même ordre de grandeur quel que soit l'atmosphère de sulfuration utilisée, et reste supérieur à 3.10⁴ cm⁻¹ dans le domaine du visible (400 - 800 nm). Cette valeur de α traduit une absorption efficace du spectre solaire dans le domaine du visible.

Le gap des films de CuInS₂, formés à partir de MEA, a ensuite été calculé par extrapolation de la partie linéaire des courbes $(\alpha h\nu)^2$ (cm⁻².eV²) en fonction de $h\nu$ (eV) (**figure IV-40**). Les équations des régressions linéaires effectuées sont également indiquées.

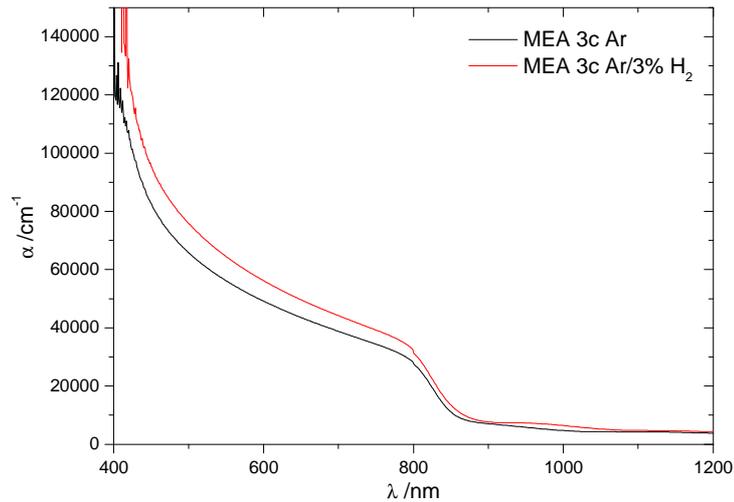


Figure IV-39 : Coefficient d'absorption α (cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour les films de CuInS_2 3c (MEA), et sulfurés sous Ar (en bleu) et sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$ (en rouge)

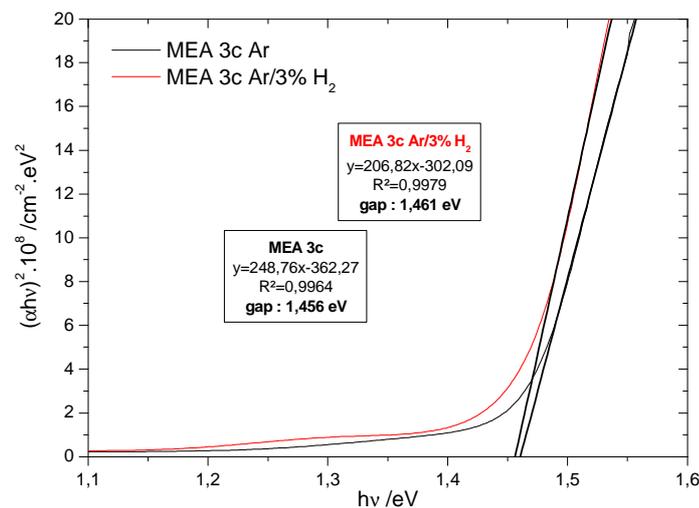


Figure IV-40 : Courbes représentant $(\alpha h\nu)^2 \cdot 10^8$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^2$) en fonction de $h\nu$ (eV) pour les films de CuInS_2 3c (MEA), et sulfurés sous Ar (en bleu) et sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$ (en rouge)

Les gaps calculés sont de 1.456 eV et de 1.461 eV pour les films sulfurés respectivement sous argon et sous argon hydrogéné. Le gap est donc globalement estimé à 1.46 eV. Cette valeur, proche de la valeur du gap théorique de CuInS_2 (1.53 eV), témoigne des bonnes propriétés photo-absorbantes de notre matériau.

En dépit de leur faible épaisseur de $1\mu\text{m}$ (par rapport aux films formés à partir de DEA dont l'épaisseur est comprise entre 1.4 et $2.1\mu\text{m}$), les films de CuInS_2 synthétisés à partir de MEA possèdent également les propriétés optiques attendues. Les films de CuInS_2 à base de

MEA disposent, en effet, des mêmes caractéristiques optiques que les films de CuInS_2 à base de DEA : un coefficient d'absorption de l'ordre de 3.10^4 cm^{-1} ainsi qu'un gap de 1.46 eV.

IV.4.3.2 Evolution du gap en fonction du taux de gallium

La transmission optique T (%) ainsi que le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) dans les films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$, pour des taux de gallium "x" de 0.1, 0.2, 0.3, et 0.4, sont représentés respectivement aux **figures IV-40** et **IV-41** en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

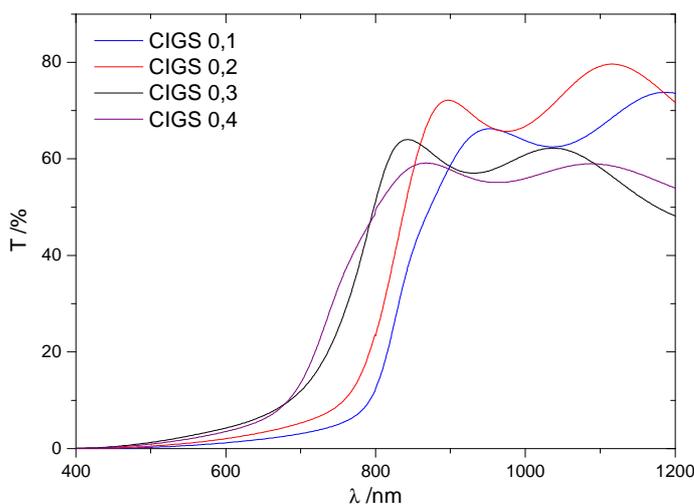


Figure IV-41 : Transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour les films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 3c (MEA), sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$, pour $x = 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4

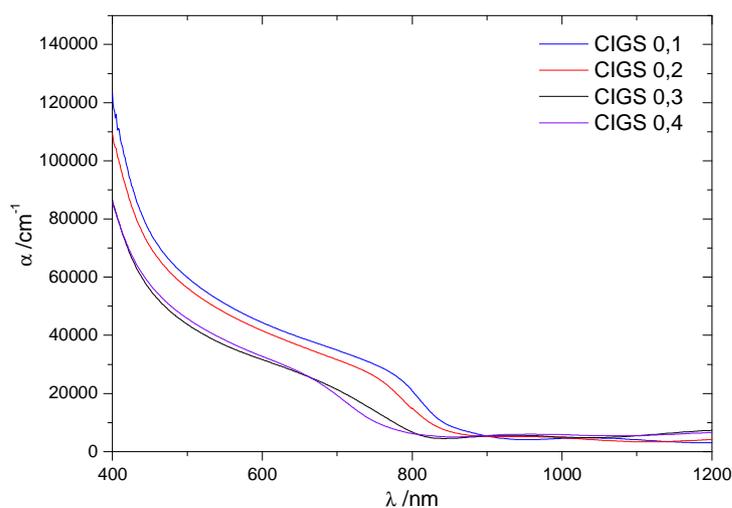


Figure IV-42 : Coefficient d'absorption α (cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour les films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 3c (MEA), sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$, pour $x = 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4

L'évolution de la transmission optique et du coefficient d'absorption est ainsi caractérisée par une augmentation du gap optique en fonction du taux de gallium dans les films. Les gaps optiques des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$, ont été calculés par extrapolation de la partie linéaire des courbes $(\alpha h\nu)^2$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^2$) en fonction de $h\nu$ (eV). La **figure IV-43** représente les courbes et les valeurs des gaps optiques associées aux analyses en transmission présentées précédemment (**figure IV-41**).

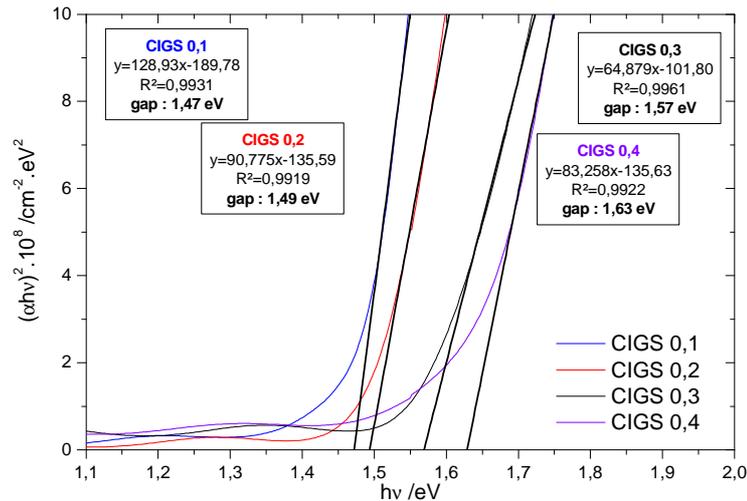


Figure IV-43 : Courbes représentant $(\alpha h\nu)^2 \cdot 10^8$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^2$) en fonction de $h\nu$ (eV) pour les films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 3c (MEA), sulfurés sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$, pour $x = 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4

Les gaps optiques de l'ensemble des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ont été calculés à partir de plusieurs analyses effectuées en différentes zones sur chaque film. Ces valeurs, rassemblées en **Annexe 7** p.311, sont très proches pour un film donné. Elles sont la preuve d'une bonne homogénéité des propriétés optiques des films analysés.

La **figure IV-44** représente les valeurs des gaps optiques des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ en fonction du taux de gallium dans les films. Comme attendu, le gap augmente avec le taux de gallium et varie de 1.46 eV pour $x = 0$, à 1.63 eV pour $x = 0.4$. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par T. Ohashi *et al.* sur la préparation de films de $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{S}_2$ par un procédé d'évaporation thermique [56].

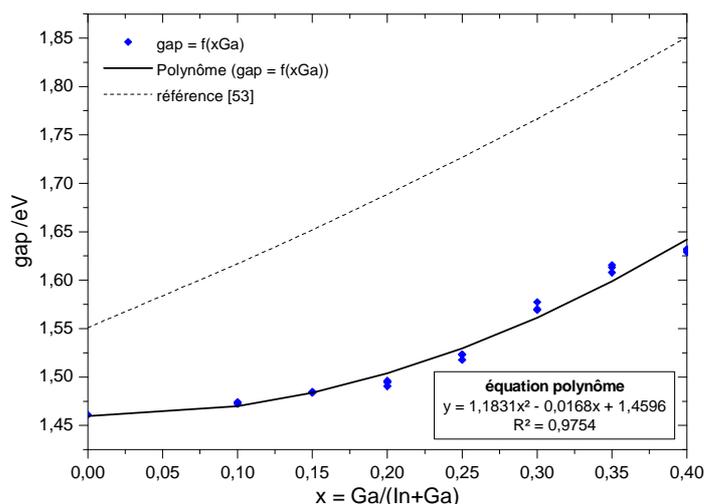


Figure IV-44 : Courbes représentant le gap optique (eV) des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 3c (MEA), sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$, pour x compris entre 0 et 0.4

La courbe représentée en pointillés dans la **figure IV-44** est issue de l'étude de T. Ohashi *et al.* [56]. Elle caractérise l'énergie d'activation " E_A " de formation de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$, à 77 K, en fonction du taux de gallium. Cette courbe a été déterminée par S. Shirakata *et al.* [57] à partir des spectres de photo-réflectance sur des monocristaux de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$. L'énergie d'activation définit ainsi l'évolution du gap optique de référence de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ en fonction de "x" par la relation suivante :

$$E_A = 2.487x + 1.551(1-x) - 0.31x(1-x)$$

A titre de comparaison, l'équation polynomiale indiquée sur la **figure IV-44** est déduite des gaps optiques mesurés. Cette équation peut se traduire par la relation suivante :

$$E_A = 2,626x + 1,460(1-x) - 1,183x(1-x)$$

Elle traduit donc, expérimentalement, l'évolution du gap optique des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$, produits par voie sol-gel.

Les valeurs de gaps rassemblées à la **figure IV-44** sont certes plus faibles que les valeurs théoriques (courbe de référence), mais l'écart reste constant. Ce même écart a également été observé dans l'étude de T. Ohashi *et al.* [56]. L'augmentation du gap optique des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ en fonction du taux de gallium est presque linéaire. Cette étude montre que le procédé de synthèse par voie sol-gel permet une bonne incorporation du

gallium dans les films de $CuInS_2$, ce qui confirme l'étude d'affinement des paramètres de maille (effectuée au IV.4.1.1.2) par analyse DRX des films de $CuIn_{(1-x)}Ga_xS_2$.

L'étude complète sur les films de $CuIn_{(1-x)}Ga_xS_2$ formés à partir de MEA par voie sol-gel sera soumise à publication en mars 2013.

IV.4.4 Propriétés électriques

Les films de $CuInS_2$ et de $CuIn_{(1-x)}Ga_xS_2$ réalisés à partir de MEA se sont révélés être résistifs quel que soit le type de sulfuration appliqué (sous argon ou sous argon hydrogéné). L'hypothèse la plus probable est que les films sont encore trop faibles en épaisseur, ce qui peut nuire à la croissance des grains. Dans le cas des films de $CuInS_2$ formés à partir de DEA et sulfurés sous Ar, la même observation a été établie. (Le film formé de 3 dépôts, caractérisé par une faible croissance de grains en surface, était résistif contrairement aux films constitués de 4 et 5 dépôts.) La croissance surfacique des grains apparaît d'ailleurs très faible et aérée dans le cas des films formés sur substrat de verre.

D'autres traitements thermiques de sulfuration pour des températures ($550^\circ C$) et des temps de palier plus élevés (30 minutes et 1h) ont été effectués pour tenter d'améliorer la cristallisation. Cependant, les films produits demeurent résistifs. Une solution envisagée serait d'optimiser les paramètres de dépôts des sols utilisant la MEA, afin de pouvoir effectuer plus de 3 dépôts sans dégradation des films d'oxydes produits et ainsi augmenter leur épaisseur.

IV.5 Etude des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Dans cette partie, nous allons présenter l'étude des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formés à partir de MEA et de Trizma. Les films d'oxydes de Cu-Zn-Sn utilisés pour la sulfuration (présentés au chapitre III) sont constitués de 3 dépôts lors de l'utilisation de MEA et de 6 dépôts dans le cas de la Trizma. La sulfuration des films d'oxydes est effectuée sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ avec un palier d'1h, à 500°C ou 550°C . Le **tableau IV-1** rassemble les conditions des tests effectués. Une première partie sera consacrée à l'analyse structurale et élémentaire des films sulfurés. Dans la deuxième partie, nous détaillerons les résultats de l'étude effectuée sur la morphologie des films. Les propriétés optiques et électriques de ces films seront présentées en dernières parties.

IV.5.1 Analyse structurale et élémentaire

IV.5.1.1 Analyse cristallographique

Les **figures IV-45** et **IV-46** représentent les diffractogrammes des films d'oxydes de Cu-Zn-Sn, formés respectivement à partir de MEA et de Trizma, et sulfurés à 500°C et 550°C .

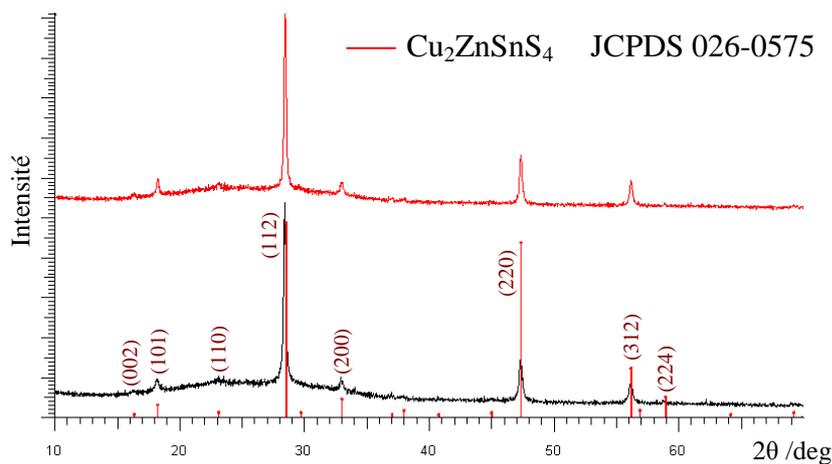


Figure IV-45 : Diffractogrammes des films d'oxyde de Cu-Zn-Sn sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ à 500°C (en noir) et 550°C (en rouge) pendant 1h, formés à partir de MEA

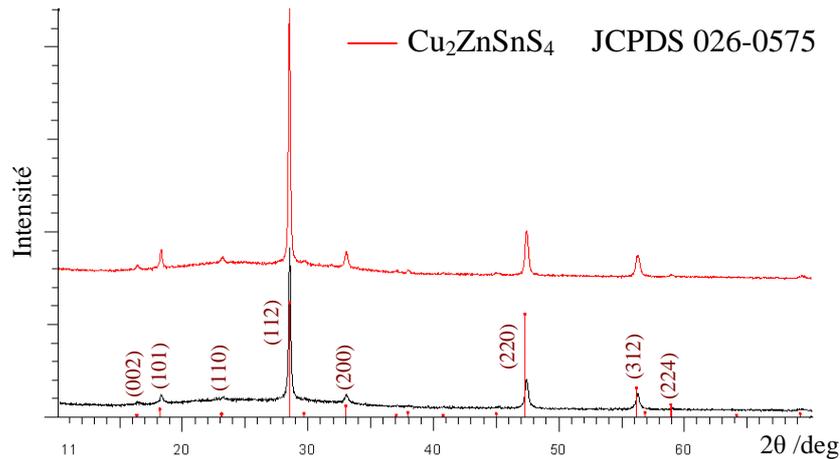


Figure IV-46 : Diffractogrammes des films d'oxyde de Cu-Zn-Sn sulfurés sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ à 500°C (en noir) et 550°C (en rouge) pendant 1h, formés à partir de Trizma

Les pics de diffraction observés aux angles de déviation (2θ) à : 16.2°, 18.2°, 23.1°, 28.5°, 33.0°, 47.2°, 56.1°, et 58.9° ont été attribués respectivement aux plans cristallins (002), (101), (110), (200), (220), (312), (224) selon la fiche cristallographique JCPDS 026-0575 de la phase kestérite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Les diffractogrammes indiquent également une intensité relative $I_{(112)}/I_{(220)} > 4$ ce qui montre une légère orientation préférentielle suivant le plan (112). La sulfuration a donc permis de former les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ souhaités. Cependant, les phases cristallines de ZnS et Cu_2SnS_3 ne peuvent être distinguées de la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par diffraction X. Leurs pics de diffractions se superposent à ceux de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Il n'est donc pas possible par cette seule technique d'analyse d'affirmer qu'aucune phase secondaire ne soit présente.

Une diminution de la largeur intégrale des pics de diffraction est observée sur les diffractogrammes des films sulfurés à 550°C par rapport à ceux des films sulfurés à 500°C. La taille des cristallites des films analysés (**tableau IV-6**), a donc été évaluée suivant la même technique présentée pour les films de CuInS_2 formés à partir de DEA (au IV.3.1.2).

liant utilisé	sulfuration sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$ (1h)	
	température	taille des cristallites
MEA	500°C	28 nm
	550°C	38 nm
Trizma	500°C	33 nm
	550°C	43 nm

Tableau IV-6 : Taille des cristallites évaluées par DRX pour les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formés à partir de MEA ou de Trizma et sulfurés à 500°C ou 550°C pendant 1h

On peut ainsi constater que la taille des cristallites augmente avec la température de sulfuration pour un liant donné.

IV.5.1.2 Analyse élémentaire

Les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont ensuite été analysés par EDX. Les analyses élémentaires des films sulfurés à 500°C et 550°C, et formés à partir de MEA et de Trizma, sont présentées aux figures IV-47 et IV-48.

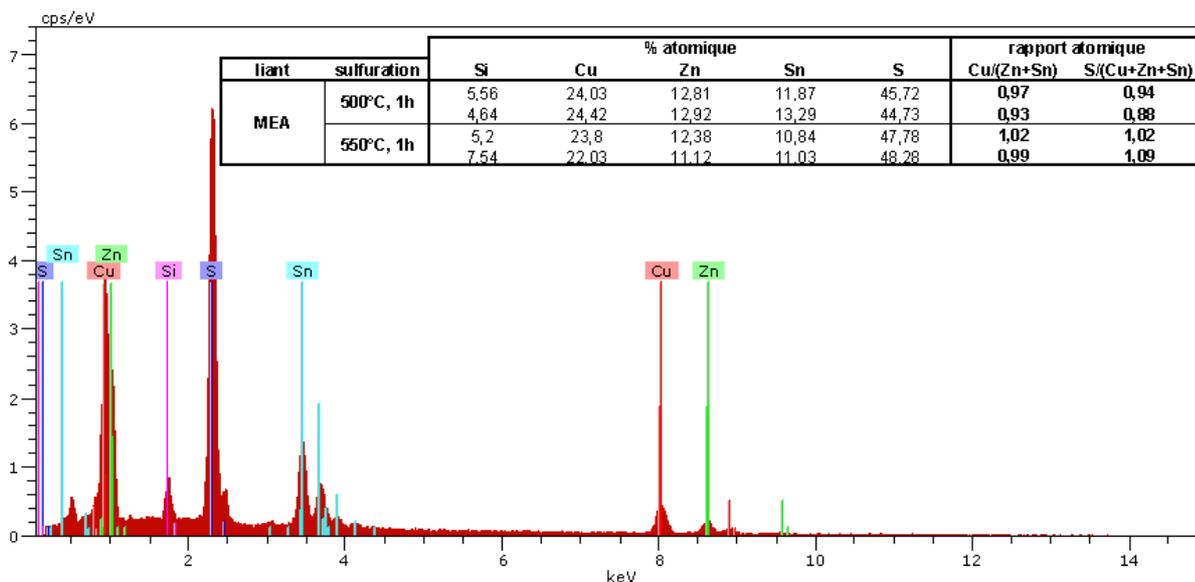


Figure IV-47 : Analyses EDX sur substrat SLG des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ constitués à partir de MEA, sulfurés à 500°C et à 550°C

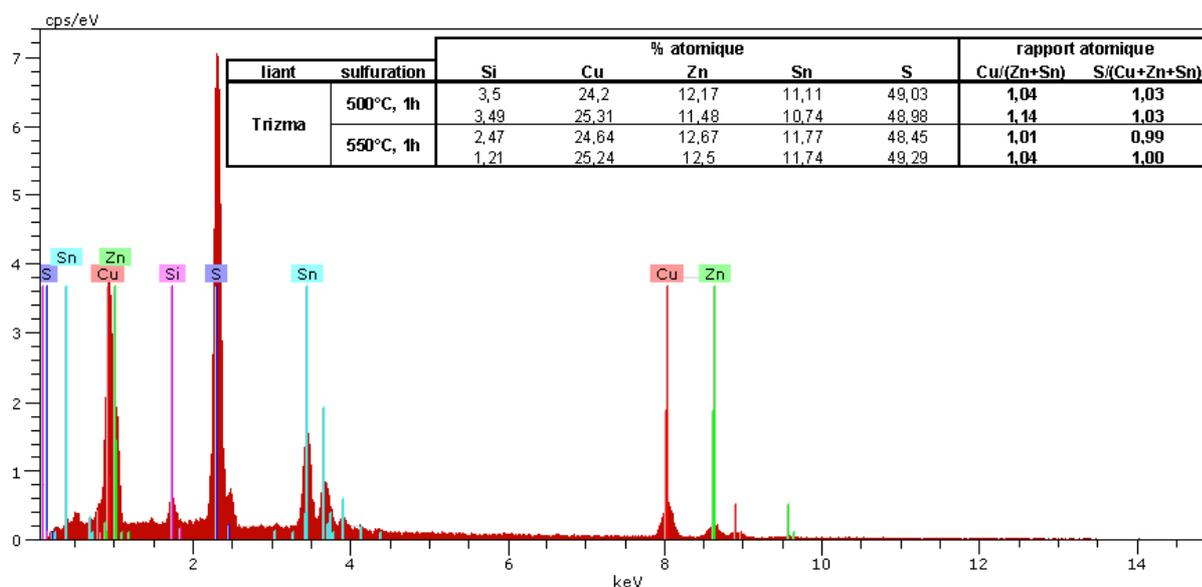


Figure IV-48 : Analyses EDX sur substrat Si des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ constitués à partir de Trizma, sulfurés à 500°C et à 550°C

Les pourcentages atomiques des divers éléments évalués par cette technique d'analyse restent semi-quantitatifs. Les rapports atomiques $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ et $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$ calculés à partir de ces valeurs (réunies dans les tableaux insérés aux **figures IV-47** et **IV-48**) varient entre 0.93 et 1.04 pour $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ et entre 0.88 et 1.09 pour $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$. Ces rapports atomiques, attestent de la bonne stœchiométrie des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, toutes températures de sulfuration et natures de liants confondus.

IV.5.2 Etude morphologique

IV.5.2.1 Etude de la section transverse des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Les sections transverses des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (sur substrat de silicium), formés à partir de MEA et de Trizma, sont représentées respectivement aux **figures IV-49 a.**, et **b.**

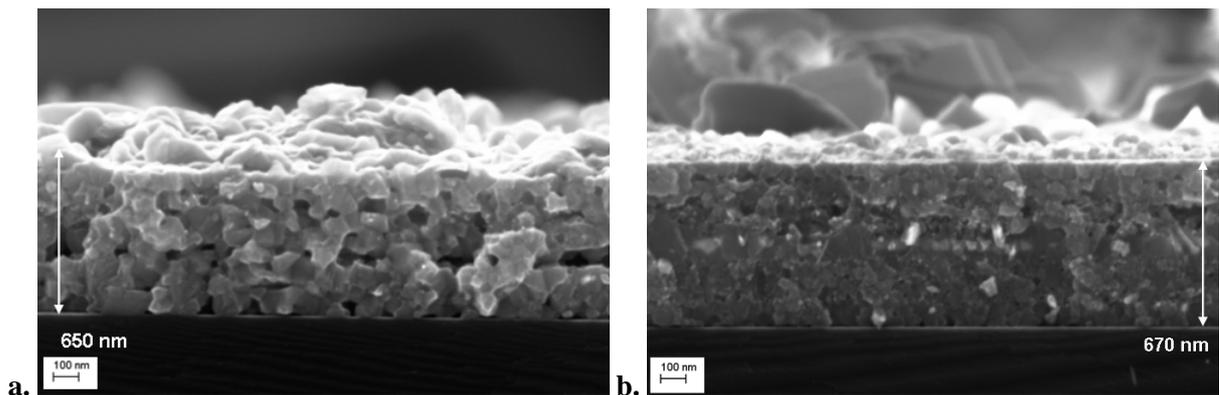


Figure IV-49 : Micrographies MEB des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (substrat Si) X50 000, sulfurés sous $\text{Ar}/3\% \text{H}_2$ à 500°C -1h et constitués à partir de : **a.** MEA, **b.** Trizma

Une croissance des grains est visible à la surface des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ce qui montre une augmentation de la rugosité. Les épaisseurs mesurées pour les films formés à partir de MEA et de Trizma sont respectivement de 650 nm et de 670 nm environ. Ces épaisseurs restent comparables à celles des films d'oxydes correspondants (640 nm), évaluées au III.2.2.3 p.159.

IV.5.2.2 Etude de l'état de surface des films $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

IV.5.2.2.1 Substrat de silicium et substrat de verre

La surface des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a été observée par micrographie MEB sur substrat de silicium et substrat de verre. Les **figures IV-50 a., b., et c., d.**, représentent les micrographies de surface de ces films sulfurés à 500°C et formés respectivement à partir de MEA et de Trizma. Une légère différence entre les films formés sur substrat de verre et ceux formés sur substrat de silicium est observée. En effet, les grains formés en surface des films sulfurés sur substrat de verre apparaissent plus homogènes en tailles et plus denses que ceux des films sulfurés sur substrat de silicium.

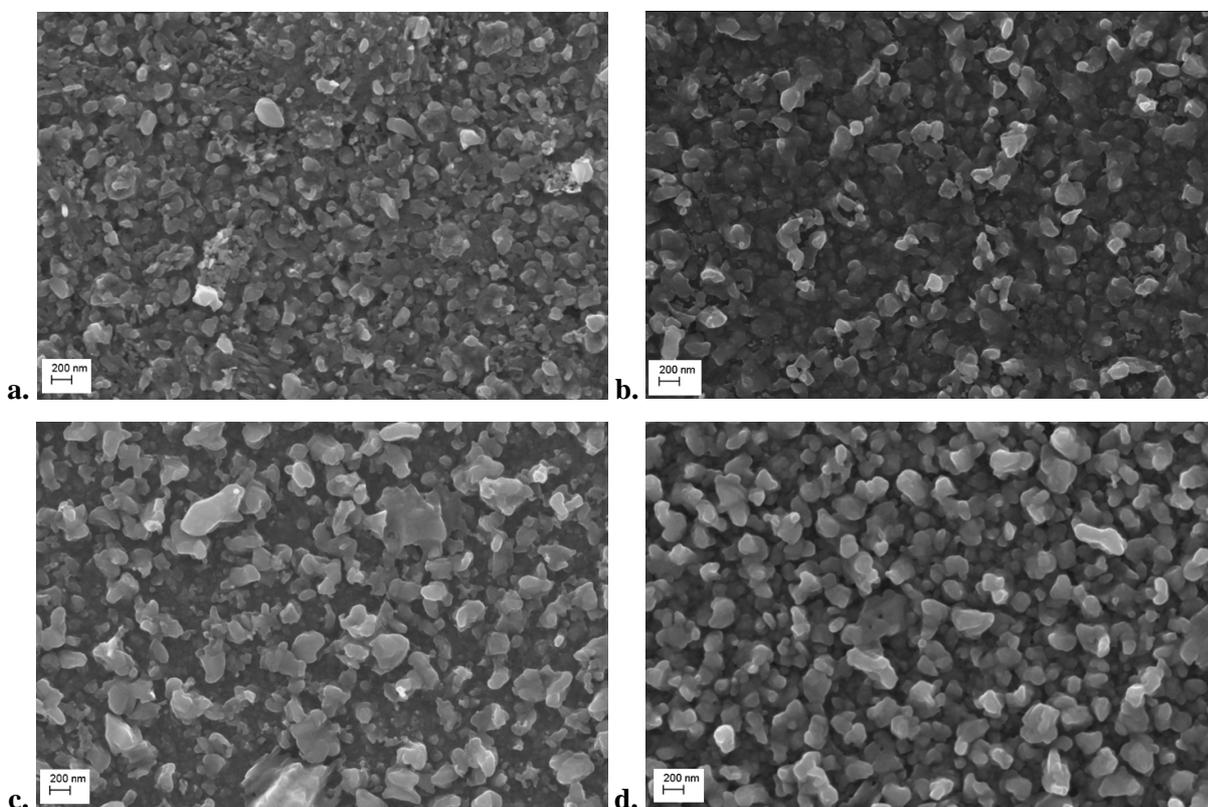


Figure IV-50 : Micrographies MEB des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (X20 000) formés à partir : de MEA, **a.** substrat Si, **b.** substrat de verre, et de Trizma : **c.** substrat Si, **d.** substrat de verre

IV.5.2.2.2 Evaluation de la rugosité de surface de films

Des analyses AFM ont été effectuées sur les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sulfurés à 500°C sur substrat de silicium et formés à partir de MEA et de Trizma (représentées aux **figures IV-51 a. et b.**) afin d'évaluer la rugosité des films.

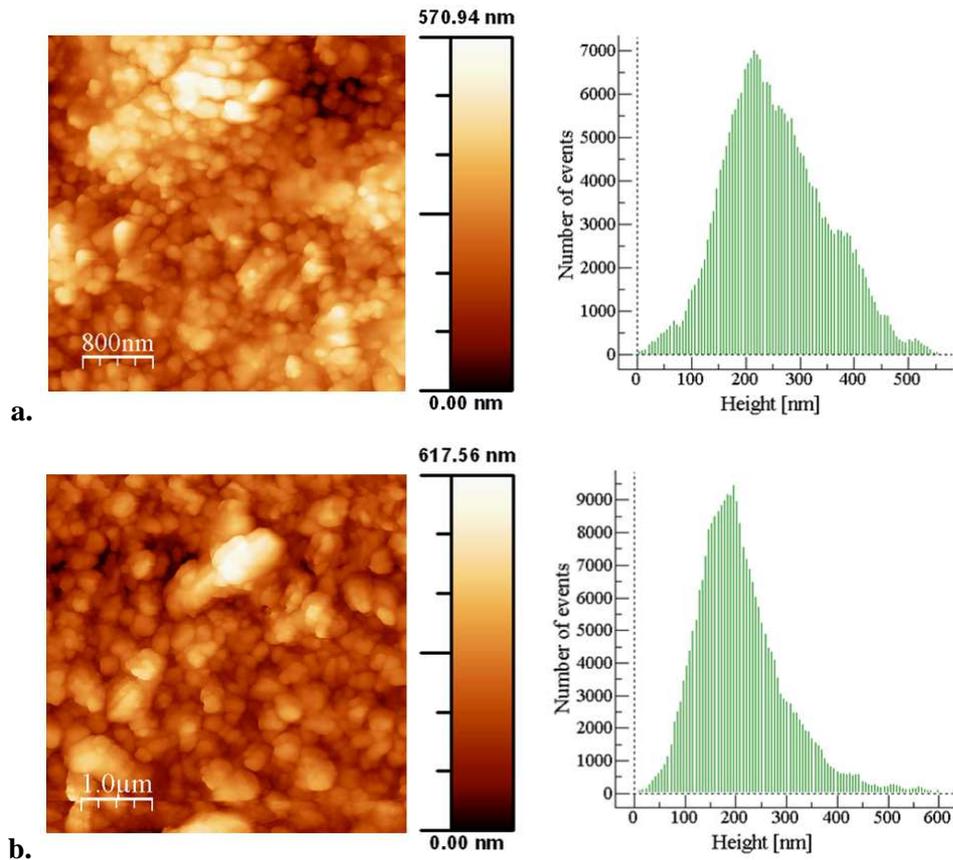


Figure IV-51 : Analyses AFM (sur substrat de Si) des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formés à partir de : **a.** MEA (Rms = 95 nm, h moy : 260 nm), et **b.** Trizma (Rms = 87 nm, h moy : 215 nm)

Le couple (Rms ; hauteur moyenne) caractéristique de la rugosité de surface des films est de (95 nm, 260 nm) et de (87 nm, 215 nm) respectivement pour les films formés à partir de MEA et de Trizma. Les couples (Rms, h moy) des films d'oxydes de Cu-Zn-Sn ont précédemment été mesurés sur substrat de silicium (au III.4.3 p.168), et était de (35 nm, 65 nm) et de (5 nm, 17 nm) pour les films formés respectivement à partir de MEA et de Trizma. Cette comparaison nous permet d'affirmer que l'augmentation de rugosité lors de la sulfuration est bien plus élevée pour les films formés à partir de Trizma par rapport aux films formés à partir de MEA.

Contrairement aux films d'oxydes de Cu-Zn-Sn formés à partir de MEA ou de Trizma, les films sulfurés présentent des rugosités de surface du même ordre de grandeur sur substrat de silicium.

IV.5.2.2.3 Effet de la température de sulfuration

Les micrographies MEB des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sur substrat de verre, formés à partir de MEA et de Trizma, et sulfurés à 500°C et 550°C sont représentées aux **figures IV-52 a. à d.** L'augmentation de la taille des grains en fonction de la température de sulfuration reste faible. On peut tout de même observer que les films sulfurés à 550°C montrent une structure plus compacte que celle des films sulfurés à 500°C .

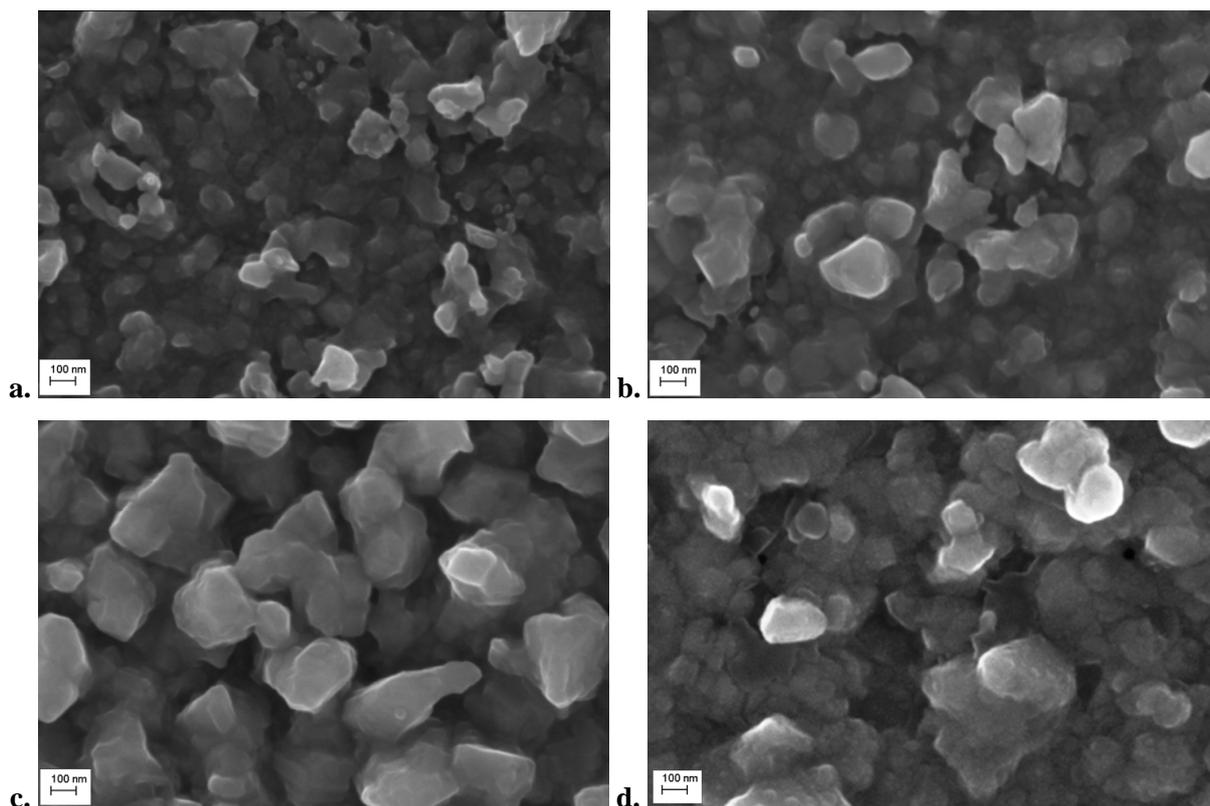


Figure IV-52 : Micrographies MEB des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (X50 000) sur substrat de verre formés à partir : de MEA, sulfurés à **a.** 500°C , **b.** 550°C , et de Trizma, sulfurés à **c.** 500°C , **d.** 550°C

On peut également observer que la taille des grains en surface des films formés à partir de Trizma (comprise entre 50 nm et 150 nm) est plus élevée que celle des grains en surface des films de MEA (comprise entre 100 nm et 300 nm). Cette analyse vient confirmer l'analyse effectuée sur la taille des cristallites par diffraction X. En effet, les mêmes observations peuvent être faites sur la taille des grains (constitués d'un ensemble de cristallites) que sur la taille des cristallites : la taille des grains augmente avec la température de sulfuration, et est supérieure dans le cas de l'utilisation du sol à base de Trizma.

La croissance des grains en surface et l'aspect des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtenus par voie sol-gel est similaire à celle des films présentés dans d'autres travaux utilisant le même procédé de synthèse [15, 29, 30], ou d'autres techniques utilisant la sulfuration [58-62].

IV.5.2.2.4 Identification de cristaux de CuS

Les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ présentent sur leur surface en des endroits ponctuels, des cristaux de forme hexagonale isolés. Les **figures IV-53 a.** et **b.** représentent les micrographies MEB de ces cristaux.

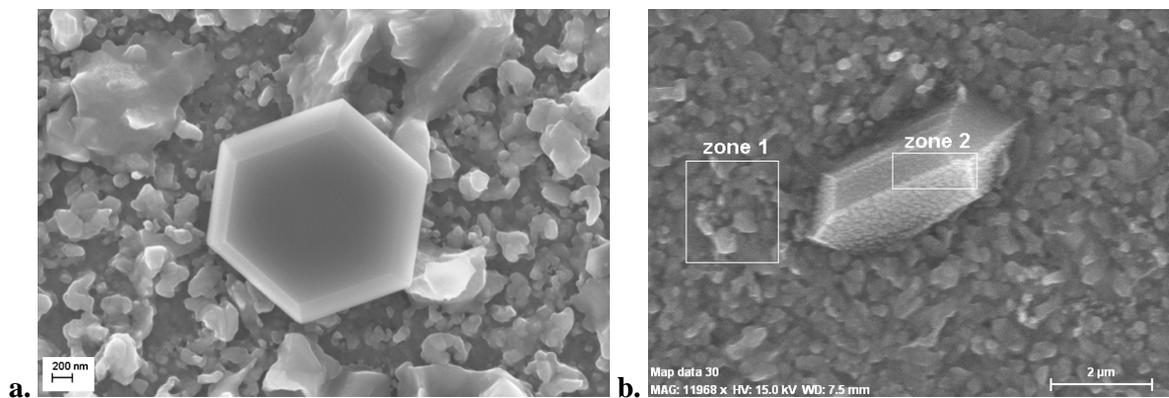


Figure IV-53 : Micrographies MEB montrant la présence de cristaux de CuS sur les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sulfurés à 500°C, formés à partir de **a.** MEA (substrat Si) et **b.** Trizma (substrat de verre)

Les zones 1 et 2 représentées sur la **figure IV-53 b.** ont été analysées par EDX afin de déterminer la nature de ces cristaux. Les analyses EDX correspondant aux deux zones sont représentées aux **figures IV-54 a.** et **b.**. L'analyse EDX de la zone 1 représente le film de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ caractérisé par les rapport atomiques $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ et $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$ égaux à 1. Ces rapports montrent une bonne stœchiométrie du film. La zone 2 identifiant le cristal, est caractérisé par un pourcentage atomique en Zn et Sn proche de 0% et un pourcentage atomique en Cu et S avoisinant les 50%. Le rapport atomique Cu/S est donc très proche de 1. Ces observations montrent que les cristaux présents partiellement sur les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sont des cristaux de CuS. Ces cristaux restent cependant présents en très petite proportion sur l'ensemble des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formés. Ils n'apparaissent donc pas sur les diffractogrammes. Cependant, cette phase secondaire demeure un problème lors de la réalisation de la cellule photovoltaïque car le CuS est conducteur, ce qui induit des courts circuits et détériore les performances électriques de la cellule.

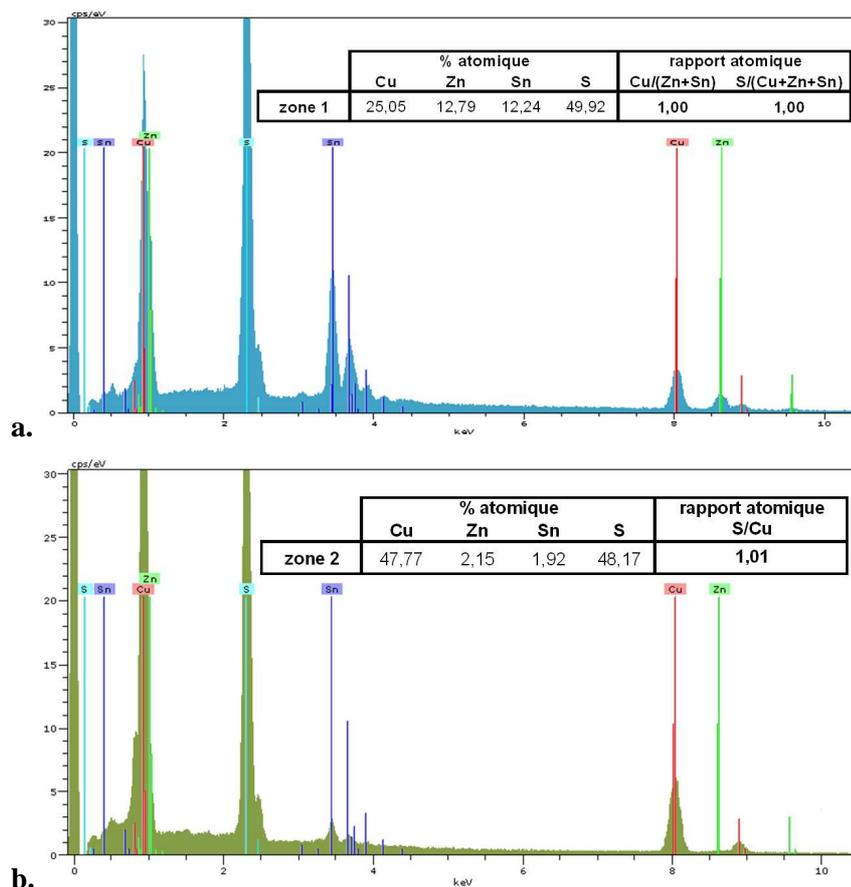


Figure IV-54 : Analyses EDX des zones 1 et 2 représentées à la **figure IV-53 b.**, **a.** zone 1 : film de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, et **b.** zone 2 : cristaux de CuS

L'apparition de grains de Cu_xS en surface sur les films de chalcopyrites ou de kesterites est également reportée dans la littérature. C'est pour cette raison que la plupart des procédés de réalisation de cellules photovoltaïques en couches minces effectuent un bain chimique de KCN afin de retirer le Cu_xS en surface [63]. Un tel procédé n'a pas pu être mis en place du fait de la forte toxicité du cyanure de potassium (KCN). Quelques travaux étudient divers bains oxydants pouvant servir d'alternative au KCN [64]. Cependant, ces alternatives restent peu efficaces.

IV.5.3 Propriétés optiques

Les épaisseurs de l'ensemble des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, sur substrat de verre SLG, ont été évaluées à $1\mu\text{m}$ par profilométrie. Cette épaisseur sera utilisée pour la détermination du coefficient d'absorption des films ainsi que pour l'évaluation du gap optique.

La transmission optique T (%) des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est représentée pour les films formés à partir de MEA et à partir de Trizma aux **figures IV-55 a.** et **b.** Les courbes présentent la même allure et aucune différence majeure n'est observée selon le liant utilisé. La transmission optique est proche de 0% pour des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 700 nm, ce qui traduit les bonnes propriétés photo-absorbantes des films dans cet intervalle. La transmission optique augmente ensuite rapidement pour des longueurs supérieures à 700 nm. On constate également que les films sulfurés à 550°C montrent une transmission légèrement plus faible pour des longueurs d'onde supérieures à 800 nm.

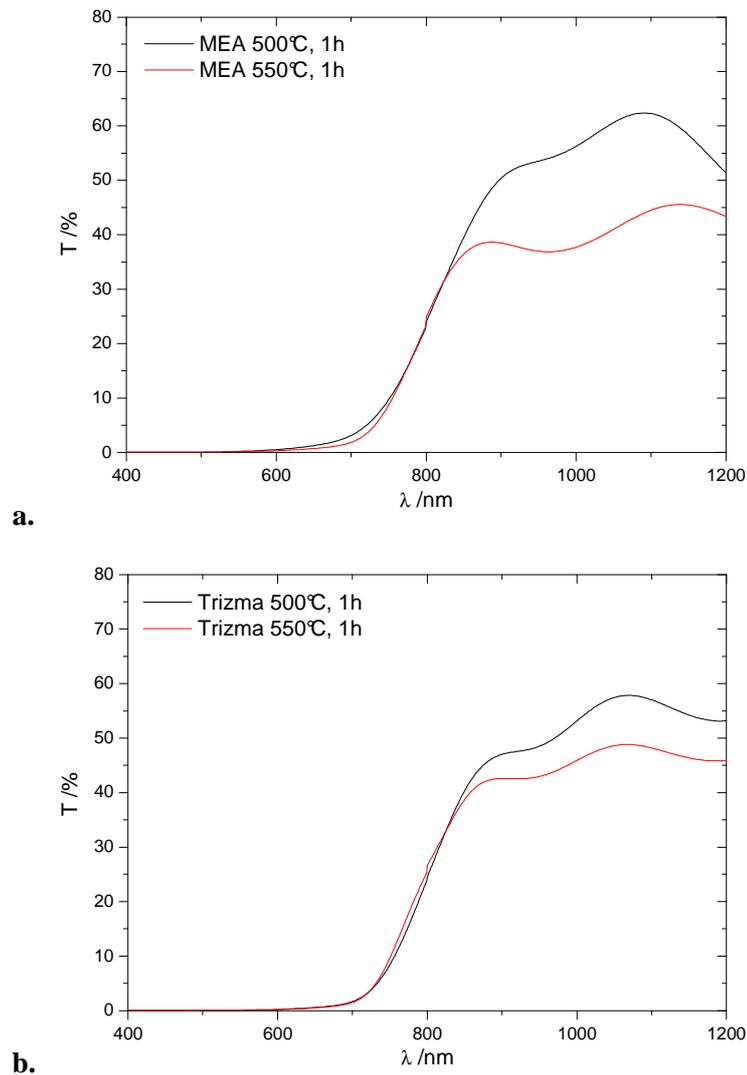


Figure IV-55 : Transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sulfurés à 500°C (en rouge) et 550°C (en bleu) et formés à partir de : **a.** MEA, et **b.** Trizma

La **figure IV-56** représente le coefficient d'absorption des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sulfurés à 550°C et formés à partir de MEA (en bleu) et Trizma (en rouge). Aucune différence

n'est observée en fonction du liant utilisé, les deux films possèdent le même coefficient d'absorption. Il apparaît supérieur à 1.10^4 cm^{-1} dans le domaine du visible (entre 400 nm et 800 nm), ce qui montre les bonnes propriétés photo-absorbantes du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

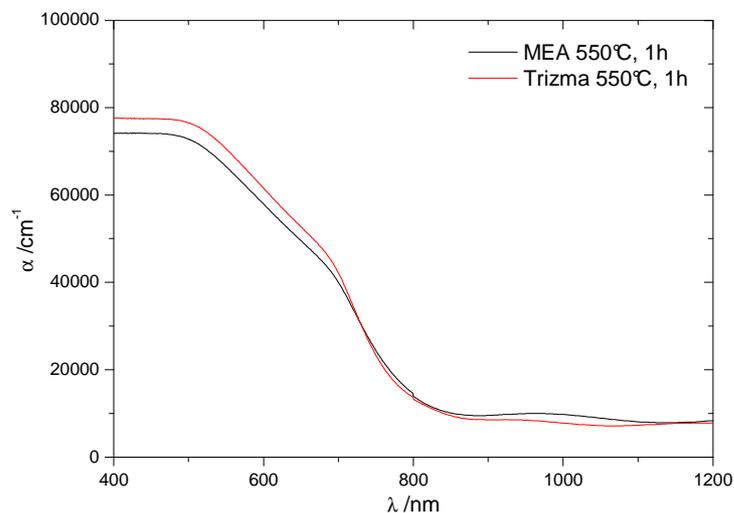


Figure IV-56 : Coefficient d'absorption α (cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) pour les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sulfurés à 550°C et formés à partir de MEA (en bleu) et Trizma (en rouge)

Le gap des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a ensuite été calculé par extrapolation de la partie linéaire des courbes $(\alpha h\nu)^2$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^2$) en fonction de $h\nu$ (eV). Ces courbes sont représentées aux **figures IV-57 a.** et **b.**, pour les films formés à partir de MEA et de Trizma. Les équations des régressions linéaires sont également indiquées.

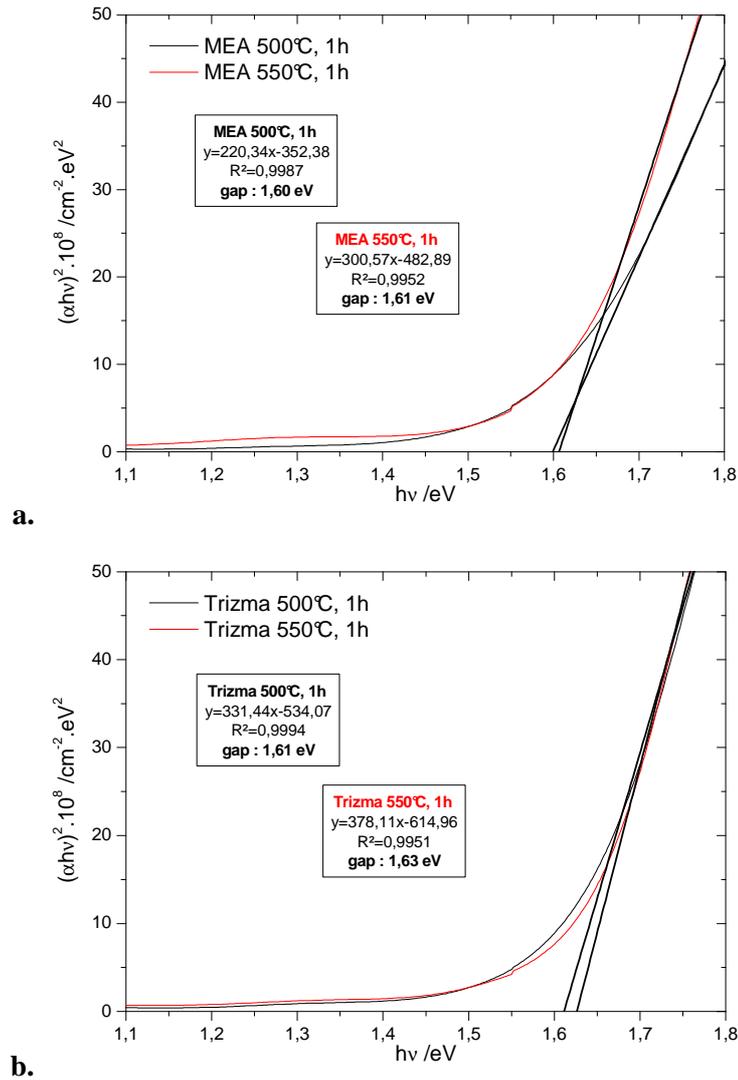


Figure IV-57 : Courbes représentant $(\alpha hv)^2 \cdot 10^8$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^2$) en fonction de $h\nu$ (eV) pour les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sulfurés à 500°C (en rouge) et 550°C (en bleu) et formés à partir de : **a.** MEA, et **b.** Trizma

Les gaps calculés sont de 1.60 eV et de 1. 61 eV pour les films formés à partir de MEA et de 1.61 eV et 1.63 eV pour les films formés à partir de Trizma. Les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ réalisés, montrent ainsi de bonnes propriétés optiques et identiques quel que soit le liant utilisé ou la température de sulfuration appliquée. De plus, ces résultats sont en bon accord avec les autres travaux, par voie sol-gel, présents dans la littérature [15, 29, 30, 59].

IV.5.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sur substrat de verre, ont été mesurées à l'aide d'un banc de mesure à effet Hall, par la méthode de Van der Pauw. L'épaisseur des films a été évaluée à $1 \mu\text{m}$ par profilométrie.

Le procédé de formation des trèfles, utilisé pour effectuer les mesures électriques des films de CuInS_2 (**figure IV-27**), n'a malheureusement pas pu être appliqué aux films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. On observe une délamination totale du film dès l'étape de développement de la résine photosensible. Les propriétés électriques des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont donc été évaluées sur des carrés de 5mm de côtés formés en rayant proprement la surface du film (**figure IV-58**). Les quatre pointes de mesures sont placées aux quatre coins d'un carré. Cette technique, moins rigoureuse que lors de la réalisation de trèfles, donne des résultats moins précis et variables suivant le positionnement des pointes. Cependant, une moyenne effectuée sur plusieurs mesures, et regroupant plusieurs carrés, donne une première évaluation des propriétés électriques des matériaux.

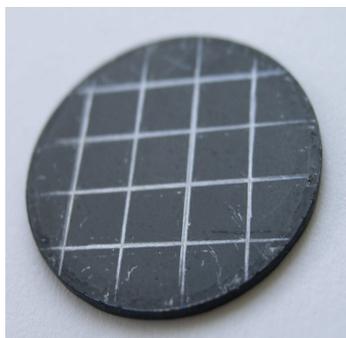


Figure IV-58 : Photographie représentant les carrés de mesures par effet Hall d'un film de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sur substrat de verre SLG (2.54 cm de diamètre)

Les propriétés électriques des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sont réunies au **tableau IV-7**. Ces valeurs sont des moyennes effectuées sur plusieurs mesures. Les valeurs de mobilités relevées sont de l'ordre de $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les films formés à partir de MEA et comprises entre 25 et $58 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les films formés à partir de Trizma. La résistivité des films est de l'ordre de $2 \Omega \cdot \text{cm}$ dans le cas de la MEA et inférieur à $1 \Omega \cdot \text{cm}$ dans le cas de la Trizma. Le nombre de porteurs, compris entre $1 \cdot 10^{17}$ et $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, quel que soit le liant utilisé, est positif. Les films minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ réalisés sont donc bien des semi-conducteurs de type P.

		Mesures électriques par effet Hall des films $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ substrat de verre SLG		
		résistivité	mobilité	nombre de porteurs
liant	sulfuration	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	n (cm^{-3})
MEA	500°C, 1h	1,9	12,0	1,9E+18
	550°C, 1h	2,1	10,6	4,2E+17
Trizma	500°C, 1h	0,9	58,5	1,1E+17
	550°C, 1h	0,3	25,2	2,1E+18

Tableau IV-7 : Mesures électriques, par effet Hall, des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction du liant utilisé (MEA ou Trizma) et de la température de sulfuration (500°C ou 550°C)

Les films de Trizma possèdent dans l'ensemble de meilleures propriétés électriques, montrant une résistivité plus faible, ainsi qu'une mobilité plus élevée pour un nombre de porteurs équivalent. Les valeurs de mobilités supérieures dans le cas de la Trizma peuvent être mises en relation avec la taille supérieure des grains et des cristallites dans ses films. Aucune évolution des propriétés électriques en fonction de la température de sulfuration n'est observée.

Les valeurs recueillies dans le **tableau IV-7**, attestent des bonnes propriétés électriques des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ réalisés par voie sol-gel. D'autres études basées sur la synthèse de films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par d'autres techniques de synthèse rapportent des valeurs de résistivité, de mobilité, ainsi que de nombre de porteurs du même ordre de grandeur [21, 65-68].

IV.6 Conclusion

La synthèse de CuInS_2 , à partir des films d'oxydes de Cu-In, a été développée à l'aide des sols à base de DEA, ou de MEA. Le procédé de sulfuration fut étudié en observant l'influence de la nature de l'atmosphère (neutre ou réductrice) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films sulfurés. Les analyses DRX, ont tout d'abord permis de confirmer la phase cristalline de chalcopyrite CuInS_2 attendue sur l'ensemble des films sulfurés. Une bonne stœchiométrie des éléments a également été révélée par analyse EDX. Les analyses de morphologie des films, réalisés par MEB, ont montrés une croissance importante des grains en surface ainsi qu'une section transverse compacte. L'analyse des propriétés optiques de ces films, par spectroscopie UV, a permis d'évaluer un coefficient d'absorption supérieur à 3.10^4 cm^{-1} ainsi qu'un gap optique de 1.46 à 1.47 eV pour l'ensemble des films de CuInS_2 formés à partir de DEA ou de MEA. Ces propriétés optiques attestent d'une bonne photo-absorption de ces films dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm). Les propriétés électriques des films ont été mesurées par effet Hall. Seuls les films sulfurés sous Ar, et constitués de 4 et 5 couches du sol de DEA, présentent les propriétés électriques requises.

L'étude a ensuite été menée sur les films de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ formés à partir des sols à base de MEA pour un taux de substitution de l'indium par le gallium, "x", compris entre 0.1 et 0.4. L'existence d'une solution solide dans cet intervalle a été révélée par DRX, ce qui prouve une incorporation efficace et contrôlée du gallium au sein de la structure chalcopyrite initiale de CuInS_2 . L'ajustement du gap optique a ainsi été permis, grâce au taux de gallium présent dans les films. Celui-ci a été évalué à 1.47 eV pour $x = 0.1$, puis à 1.63 pour $x = 0.4$. Les résultats obtenus sont en accord avec d'autres travaux effectués sur ce système, et viennent corroborer au fait que l'utilisation de la MEA pour la synthèse sol-gel permet une bonne incorporation du gallium au sein de la matrice de CuInS_2 . Les propriétés électriques des films de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ formés à partir de MEA n'ont pas pu être mesurées car les films s'avèrent trop résistifs. Les mêmes hypothèses, tirées des films de CuInS_2 à base de MEA, peuvent être énoncées. Les films témoignent d'une épaisseur trop faible, ce qui limiterait la croissance des grains en surface.

La réalisation des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, à partir des sols de Cu-Zn-Sn à base de MEA ou de Trizma, fut présentée en dernier point. L'étude par DRX a tout d'abord permis d'identifier la phase de k esterite attendue. Une analyse de la surface des films a ensuite permis d'observer une croissance des grains en surface plus importante dans le cas de l'utilisation de la Trizma par rapport   la MEA ainsi que pour des temp eratures de sulfuration plus  lev ees. Les propri et es optiques et électriques de ces films ont également été  tudi ees. L'ensemble des films caract eris es optiquement pr esente un gap de 1.6 eV et un coefficient d'absorption sup erieur   1.10^4 cm^{-1} dans le domaine du visible. Ces valeurs attestent de la bonne photo-absorption des films r ealis es. Les films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont finalement été mesurées par effet Hall, et poss edent les propri et es électriques requises : une r esistivit e faible, ainsi qu'une mobilit e et un nombre de porteurs élevées.

IV.7 Bibliographie

- [1] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, “Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal treatment (RTP)”, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 67, **2001**, 159
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, “Enhanced Conversion Efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique”, *Appl. Phys. Express* 1, **2008**, 041201
- [3] W.J. Tsai, C.H. Tsai, C.H. Chang, J.M. Ting, R.R. Wang, “Addition of Na into CuInS₂ thin film via co-evaporation”, *Thin Solid Films* 519, **2010**, 1712
- [4] T. Yukawa, K. Kuwabara, K. Koumoto, “Electrodeposition of CuInS₂ from aqueous solution (II) Electrodeposition of CuInS₂ film”, *Thin Solid Films* 286, **1996**, 151
- [5] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kotschau, H.W. Schock, R. Schurr, A. Holzinger, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, “Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells from electroplated precursors: novel low-cost perspective”, *Thin Solid Films* 517, **2009**, 2511
- [6] F. Cui, L. Wang, X. Chen, X. Sheng, D. Yang, Y. Sun, “Effect of heat treatment on the property of CuInS₂ thin film prepared by chemical bath deposition”, *6th Int. Conf. Thin Film Phys. Appl. SPIE Proc.*, **2008**, 69841A
- [7] J. Moller, Ch.H. Fischer, H.J. Muffler, R. Konenkamp, I. Kaiser, C. Kelch, M.Ch. Lux-Steiner, “A novel deposition technique for compound semiconductors on highly porous substrates: ILGAR”, *Thin Solid Films* 361-362, **2000**, 113
- [8] K. Das, S.K. Panda, S. Chaudhuri, “Fabrication of nanostructured CuInS₂ thin films by ion layer gas reaction method”, *Appl. Surf. Sci.* 253, **2007**, 5166
- [9] M. Krunk, A. Mere, A. Katerski, V. Mikli, J. Krustok, “Characterization of sprayed CuInS₂ films annealed in hydrogen sulfide atmosphere”, *Thin Solid Films* 511–512, **2006**, 434
- [10] E. Kärber, A. Katerski, I. Oja Acik, V. Mikli, A. Mere, M. Krunk, “Effect of H₂S treatment on properties of CuInS₂ thin films deposited by chemical spray pyrolysis at low temperature”, *Thin Solid Films* 519, **2011**, 7180
- [11] E. Lee, J.W. Cho, J. Kim, J. Yun, J.H. Kim, B.K. Min, “Synthesis of CIGS powders: Transition from binary to quaternary crystalline structure”, *J. Alloys Comp.* 506, **2010**, 969
- [12] G. Chen, L. Wang, X. Sheng, H. Liu, X. Pi, D. Yang, “Chemical synthesis of Cu(In) metal inks to prepare CuInS₂ thin films and solar cells”, *J. Alloys Comp.* 507, **2010**, 317
- [13] T. Todorov, E. Cordoncillo, J.F. Sanchez-Royo, J. Carda, P. Escribano, “CuInS₂ Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method”, *Chem. Mater.* 18, 2006, 3145
- [14] S.Y. Lee, B.O. Park, “CuInS₂ thin films deposited by sol–gel spin-coating method”, *Thin Solid Films* 516, **2008**, 3862
- [15] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, “Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sol–gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell efficiency”, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 95, **2011**, 838
- [16] S.P. Grindle, C.W. Smith, S.D. Mittleman, “Preparation and properties of CuInS₂ thin films produced by exposing sputtered CuIn films to an H₂S atmosphere”, *Appl. Phys. Lett.* 35, **1979**, 24
- [17] Y.B. He, T. Kramer, A. Polity, R. Gregor, W. Kriegseis, I. Osterreicher, D. Hasselkamp, B.K. Meyer, “Preparation and characterization of highly (1 1 2)-oriented CuInS₂ films deposited by a one-stage RF reactive sputtering process”, *Thin Solid Films* 431–432, **2003**, 231

- [18] T. Ohashi, Y. Hashimoto, K. Ito, "Solar cells with $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ thin films prepared by sulfurization", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 67, **2001**, 225
- [19] J. Ge, Y. Wu, C. Zhang, S. Zuo, J. Jiang, J. Ma, P. Yang, J. Chu, "Comparative study of the influence of two distinct sulfurization ramping rates on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films", *Appl. Surf. Sci.* 258, **2012**, 7250
- [20] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 91, **2007**, 1199
- [21] S.W. Shin, S.M. Pawar, C.Y. Park, J.H. Yun, J.H. Moon, J.H. Kim, J.Y. Lee, "Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 95, **2011**, 3202
- [22] A. Neisser, I. Hengel, R. Klenk, Th.W. Matthes, J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, M.Ch. Lux-Steiner, Effect of Ga incorporation in sequentially prepared CuInS_2 thin film absorbers", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 67, **2001**, 97
- [23] R. Klenk, U. Blieske, V. Dieterle, K. Ellmer, S. Fiechter, I. Hengel, A. Jiger-Waldau, T. Kampschulte, Ch. Kaufmann, J. Klaer, M.Ch. Lux-Steiner, D. Braunger, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Schock, "Properties of CuInS_2 thin films grown by a two-step process without H_2S ", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 49, **1997**, 349
- [24] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, P. Escribano, "CIGSS films prepared by sol-gel route", *Thin Solid Films* 517, **2009**, 2272
- [25] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 93, **2009**, 583
- [26] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, H. Uchiki, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells under non-vacuum condition", *Phys. Stat. Solidi C* 6, **2009**, 1233
- [27] S. Merdes, R. Mainz, J.Klaer, A. Meeder, H. Rodriguez-Alvarez, H.W. Schock, M.Ch. Lux-Steiner, R. Klenk, "12.6% efficient $\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -based solar cell with an open circuit voltage of 879 mV prepared by a rapid thermal process", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 95, **2011**, 864
- [28] Y. Ogawa, A. Jäger-Waldau, Y. Hashimoto, K. Ito, " $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{CdS} / \text{CuInS}_2$ Thin-Film Solar Cell with 9.7 Efficiency", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, **1994**, L1775
- [29] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Nakano, Y. Fukui, H. Uchiki, " H_2S Concentration Dependence of Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film, Prepared under Nonvacuum Condition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, **2011**, 05FB09
- [30] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Fukui, H. Uchiki, "Influence of H_2S concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells prepared by sol-gel sulfurization", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 95, **2011**, 2855
- [31] H. Araki, A. Mikaduki, Y. Kubo, T.o Sato, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of stacked metallic layers", *Thin Solid Films* 517, **2008**, 1457
- [32] F.O. Adurodija, J. Song, I.O. Asia, K.H. Yoon, "Formation of $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ thin film by thermal diffusion of sulfur and selenium vapours into Cu-In alloy within a closed graphite container", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 58, **1999**, 287
- [33] D.Y. Lee, J.H. Kim, "Characterization of sprayed CuInS_2 films by XRD and Raman spectroscopy measurements", *Thin Solid Films* 518, **2010**, 6537
- [34] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Rühle, "Solar cells based on CuInS_2 - an overview", *Thin Solid Films* 480-481, **2005**, 509

- [35] S. Merdes, R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, J. Klaer, R. Klenk, A. Meeder, H.W. Schock, M.Ch. Lux-Steiner, "Influence of precursor stacking on the absorber growth in Cu(In,Ga)S₂ based solar cells prepared by a rapid thermal process", *Thin Solid Films* 519, **2011**, 7189
- [36] J. Chiu, "Visual Observation in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem* 35, **1963**, 933
- [37] T. Todorov, L. Oliveira, J. Carda, P. Escribano "Influence of treatment conditions on chalcopyrite films deposited at atmospheric pressure", *Phys. Stat. Solidi C* 5, **2008**, 3437
- [38] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, "Optical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol-Gel and Sulfurization Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, **2008**, 596
- [39] K. Tanaka, N. Moritake, M. Oonuki, H. Uchiki, "Pre-Annealing of Precursors of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol-Gel Sulfurizing Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, **2008**, 598
- [40] M. Krunks, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli, E. Mellikov, "Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films", *Thin Solid Films* 338, **1999**, 125
- [41] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, M.C. Lux-Steiner, "Improved performance of thin film solar cells based on Cu(In,Ga)S₂", *Thin Solid Films* 415, **2002**, 266
- [42] X. Hou, K.L. Choy, "Synthesis and characteristics of CuInS₂ films for photovoltaic application", *Thin Solid Films* 480, **2005**, 13
- [43] J.S. Chen, E. Kolawa, C.M. Garland, M.A. Nicolet, R.P. Ruiz, "Microstructure of polycrystalline CuInSe₂/Cd(Zn)S heterojunction solar cells", *Thin Solid Films* 219, **1992**, 183
- [44] T. Wada, "Microstructural characterization of high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 49, **1997**, 249
- [45] U. Rau, H.W. Schock, "Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges", *Appl. Phys. A* 69, **1999**, 131
- [46] J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductor", Plenum Press, **1974**, 159
- [47] V. Kumar, S.K. Sharma, T.P. Sharma, V. Singh, "Band gap determination in thick films from reflectance measurements", *Opt. Mater.* 12, **1999**, 115
- [48] J. Qiu, Z. Jin, J. Qian, Y. Shi, W. Wu, "Influence of post-heat treatment on the properties of CuInS₂ thin films deposited by an ion layer gas reaction (ILGAR)", *J. Cryst. Growth* 282, **2005**, 421
- [49] J. Qiu, Z. Jin, J. Qian, Y. Shi, W. Wu, "ILGAR CuInS₂ films various preparation conditions", *Mater. Lett.* 59, **2005**, 2735
- [50] Y. Shi, Z. Jin, C. Li, H. An, J. Qiu, "Effect of [Cu]/[In] ratio on properties of CuInS₂ thin films prepared by successive ionic layer absorption and reaction method", *Appl. Surf. Sci.* 252, **2006**, 3737
- [51] Y. Bourlier, R. Bernard, C. Lethien, P. Roussel, M. Zegaoui, M. Bouazaoui, N. Rolland, P.A. Rolland, "Hall-effect measurements of sol-gel derived CuInS₂ thin films for photovoltaic applications", *Appl. Phys. Express* 5, **2012**, 125801
- [52] G. Fournet, "Etude de la loi de Végard", *J. Phys. Radium* 14, **1953**, 374
- [53] JCPDS CuInS₂ powder diffraction file No. 047-1372
- [54] JCPDS CuIn_{0.6}Ga_{0.4}S₂ powder diffraction file No. 056-1309
- [55] N. Yamamoto, T. Miyauchi, "Growth of Single Crystals of CuGaS₂ and CuGa_{1-x}In_xS₂ in In Solution", *Jpn J. Appl. Phys.* 11, **1972**, 1383

- [56] T. Ohashi, M. Wakamori, Y. Hashimoto, K. Ito, "Cu(In_{1-x}Ga_x)S₂ Thin Films Prepared by Sulfurization of Precursors Consisting of Metallic and Gallium Sulfide Layers", *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, **1998**, 6530
- [57] S. Shirakata, O. Ogawa, S. Isomura, T. Kariya, "Photoluminescence and Photoreflectance of CuGa(S_{1-x}Se_x)₂ and Cu(Ga_{1-x}In_x)S₂ Alloys", *Proc. 9th ICTMC, Yokohama*, **1993**, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 32, **1993**, 94
- [58] X. Jiang, L.X. Shao, J. Zhang, D. Li, W. Xie, C.W. Zou, J.M. Chen, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of metallic precursors evaporated with a single source", *Surf. Coat. Technol.* In Press, **2012**
- [59] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, Kyu-Ung Sim, Ye-bin Kwon, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, "Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate", *Sol. Energy* 85, **2011**, 1354
- [60] T. Todorov, M. Kita, J. Carda, P. Escribano, "Cu₂ZnSnS₄ films deposited by a soft-chemistry method", *Thin Solid Films* 517, **2009**, 2541
- [61] J.S. Seol, S.Y. Lee, J.C. Lee, H.D. Nam, K.H. Kim, "Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 75, **2003**, 155
- [62] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurizing electroplated precursors", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 93, **2009**, 996
- [63] B.A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr, H.W. Schock, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by fast coevaporation", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19, **2011**, 93
- [64] E. Mellikov, M. Altosaar, M. Krunks, J. Krustok, T. Varema, O. Volobujeva, M. Grossberg, L. Kaupmees, T. Dedova, K. Timmo, K. Ernits, J. Kois, I. Oja Acik, M. Danilson, S. Bereznev, "Research in solar cell technologies at Tallinn University of Technology", *Thin Solid Films* 516, **2008**, 7125
- [65] V.G. Rajeshmon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, T. Abe, Y. Kashiwaba, "Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed Cu₂ZnSnS₄ thin films", *Sol. Energy* 85, **2011**, 249
- [66] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, "Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ screen printed layers for solar cells", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 94, **2010**, 2042
- [67] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, H. Ogawa, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by hybrid sputtering", *J. Phys. Chem. Sol.* 66, **2005**, 1978
- [68] Z. Jun, S. Lexi, "Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors", *Sci. China Ser E-Tech Sci.* 52, **2009**, 269



Chapitre V

Films minces de CuInS_2 sur Mo



Sommaire Chapitre V

V.1 Introduction.....	p. 255
V.2 Etude de l'oxydation du contact arrière en molybdène	pp. 256-265
V.2.1 Caractéristiques du contact arrière en Mo.....	p. 256
V.2.2 Effet de la température sur la structure du film de Mo.....	p. 257
V.2.2.1 Etude cristallographique du Mo recuit.....	p. 258
V.2.2.2 Etude morphologique du Mo recuit.....	p. 260
V.2.2.3 Mesure de la résistivité du Mo recuit.....	p. 264
V.2.3 Choix du substrat et de la température de calcination.....	p. 264
V.3 Elaboration des films minces de CuInS₂ sur Mo....	pp. 266-273
V.3.1 Réalisation des films d'oxydes de Cu-In sur Mo.....	p. 266
V.3.2 Sulfuration des films d'oxydes sur Mo.....	p. 269
V.4 Elaboration des films minces de CuInS₂ sur TiN/Mo	pp. 274-282
V.4.1 Le rôle du TiN.....	p. 274
V.4.2 Réalisation des films d'oxydes de Cu-In sur TiN/Mo.....	p. 275
V.4.3 Sulfuration des films d'oxydes sur TiN/Mo.....	p. 278
V.5 Conclusion.....	p. 283
V.6 Bibliographie.....	p. 284

V.1 Introduction

Les films minces de CuInS_2 ont été caractérisés sur des substrats de silicium (Si) ou de verre sodocalcique (SLG). Ce semi-conducteur de type P joue le rôle de matériau photo-absorbant : principal constituant de la cellule photovoltaïque en couche mince. Dans le procédé de réalisation de la cellule, ces matériaux sont déposés sur le contact métallique arrière (**figure I-15** p.46) en molybdène. Ce chapitre décrit donc la réalisation des films de CuInS_2 par voie sol-gel sur le contact métallique en Mo. Une première partie sera consacrée à l'étude de l'oxydation du film de Mo, déposé sur substrat de verre et sur substrat de silicium, en fonction de la température de recuit (sous air). L'étude de l'interface entre le molybdène et les films d'oxydes (décrits au chapitre III), ainsi que de l'interface entre le molybdène et les films sulfurés (décrits au chapitre IV), seront présentées dans une seconde partie. Enfin, une dernière partie traitera de l'insertion d'une couche d'accroche conductrice en TiN.

V.2 Etude de l'oxydation du contact arrière en molybdène

Dans cette partie, nous décrivons les propriétés du contact métallique en molybdène ainsi que ces avantages et inconvénients. Une étude de l'oxydation du molybdène en fonction de la température de recuit sous air sera ensuite présentée.

V.2.1 Caractéristiques du contact arrière en Mo

Le contact ohmique arrière de la cellule de type CIGS requiert plusieurs propriétés. Il doit avoir une résistivité inférieure à $1\Omega\Box$ ainsi qu'une bonne adhésion. Il doit également avoir de bonnes propriétés mécaniques pour des températures élevées (environ 550°C), températures nécessaires à la fabrication des matériaux photo-absorbants (de type chalcopyrites ou k esterites), et être inerte vis- -vis des constituants utilisés pour la synthèse du film photo-absorbant. Le métal utilisé doit aussi être déposé en film mince, dense, et de faible rugosité. Le molybdène (Mo) répond   presque toutes ces exigences [1].

Le seul point faible du molybdène, quelquefois mentionné, est sa faible réflectivité dans le domaine du visible [1]. Ce problème est seulement rencontré lorsque l'on tente d'abaisser l'épaisseur du matériau photo-absorbant afin de consommer moins de matières premières. Le contact métallique inférieur joue ainsi le rôle de miroir réflecteur des photons qui n'auraient pas été absorbés lors de leur propagation dans le film mince de matériau photo-absorbant. D'autres métaux possédant des réflectivités plus élevées que celle du Mo, comme le tungstène, sont donc étudiés, cependant leur utilisation reste marginale [2].

Ainsi, le molybdène est le métal qui conduit   la réalisation de cellules de type CIGS possédant les meilleures performances électriques [3]. En effet, le molybdène ne diffuse pas au travers du film de CIGS mais réagit avec le soufre (ou le sélénium) en formant une couche de MoS_2 (ou de MoSe_2)   l'interface. Ces couches, de MoS_2 [4] (mais aussi de MoSe_2 [5]), sont bénéfiques aux performances de la cellule. Elles ne forment aucune résistance interne mais fournissent une légère courbure de bande qui a pour effet de diminuer les phénomènes de recombinaison   l'interface Mo/CIGS [5]. Un autre atout du molybdène est de permettre la diffusion du sodium contenu dans le verre   travers le matériau photo-absorbant, ce qui a pour effet d'améliorer les performances de la cellule [6]. En effet, le sodium est reconnu comme

étant un élément améliorant le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque de type CIGS [7].

Le contact arrière en molybdène a été développé à l'IEMN par Thomas Aviles dans le cadre de ses travaux de thèse. Il s'agit d'un procédé par pulvérisation cathodique en courant continu (DC). Une première couche d'accroche, fine, poreuse, et résistive, est préalablement (déposée à pression d'argon élevée), pour permettre l'adhérence d'une couche plus dense et conductrice (déposée pour une pression d'argon plus faible) [8]. Les films en molybdène préparés possèdent une bonne d'adhérence, ainsi qu'une résistivité comprise entre 0.1 et 0.2 Ωcm pour une épaisseur optimale de 1 μm (**figure V-1**).

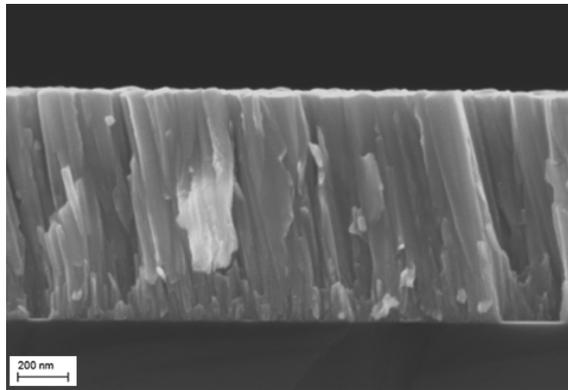


Figure V-1 : Micrographie MEB (X50 000) de la section du contact ohmique en Mo sur substrat Si

V.2.2 Effet de la température sur la structure du film de Mo

L'étude en température du film de molybdène a été menée sur substrat de silicium (Si) et sur substrat de verre SLG. Les traitements thermiques appliqués au molybdène ont été effectués dans un four tubulaire, sous air, avec une montée en température de 10°C/min, et un temps de palier de 5 minutes. Ces conditions correspondent à celles des traitements thermiques de calcination effectués pour former les films d'oxydes de Cu-In décrits au Chapitre III. La température du traitement thermique a été étudiée afin de pouvoir déterminer les conditions qui permettent de limiter l'oxydation du film sous air.

V.2.2.1 Etude cristallographique du Mo recuit

Le film de molybdène métallique a tout d'abord été caractérisé par DRX avant recuit. Les diffractogrammes des films de Mo sur substrat de Si et sur substrat de SLG sont représentés aux **figures V-2 a.** et **b.**. Le film de Mo est caractérisée par deux pics de diffraction à $2\theta = 40.5^\circ$ et 58.5° , caractéristiques de la phase cubique de Mo suivant la fiche JCPDS 042-1120. Une orientation préférentielle est observée suivant le plan (110) associé au pic à $2\theta = 40.5^\circ$. Cette orientation préférentielle peut être mise en relation avec la structure colonnaire du film observée à la **figure V-1**.

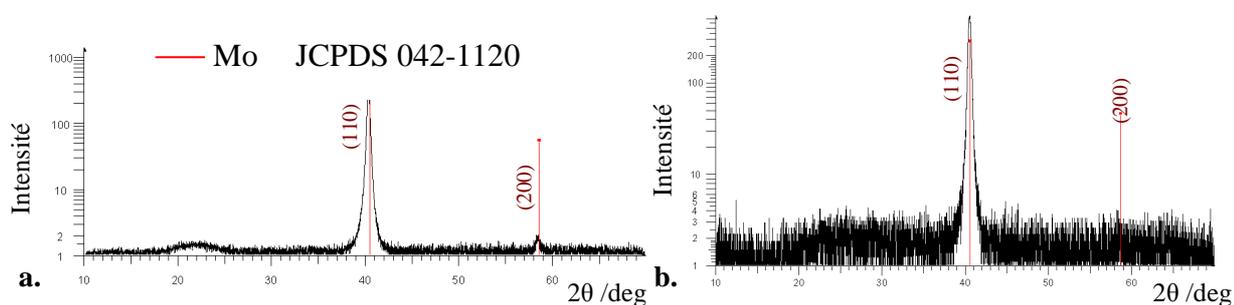


Figure V-2 : Diffractogrammes des films de Mo sans recuit, **a.** sur substrat de silicium, et **b.** sur substrat de verre SLG

Lorsque les films de Mo sont recuits sous air, une nette différence est observée entre les films de Mo sur substrats de Si et ceux sur substrats de verre SLG. Les diffractogrammes représentés aux **figures V-3 a.** et **b.** sont issus d'un film de Mo sur substrat Si recuit à 400°C , et d'un film de Mo sur substrat de verre recuit à 350°C . Une ou plusieurs phases cristallines composées d'oxydes de Mo se forment sur substrat SLG à partir de 350°C , dont les pics de diffractions sont observables pour 2θ compris entre 10° et 35° (**figure V-3 b.**). Tandis qu'un oxyde de Mo est difficilement observable sur les films recuits sur substrats Si pour une température de recuit de 400°C (2θ compris entre 10° et 35°).

Les **figures V-4 a.** et **b.** représentent les diffractogrammes des films de molybdène recuits à 450°C , sur substrat de Si et sur substrat de SLG. Les phases cristallines d'oxydes de Mo observées sont difficilement identifiables. Plusieurs phases cristallines sont possibles, les plus probables sont représentées sur les diffractogrammes. Le pic de diffraction vers $2\theta = 33^\circ$ sur la **figure V-4 a.** (noté *Si), provient de la contamination du pic de diffraction du substrat en Si, orienté en (100), pour la longueur d'onde $\lambda/2$ (Cu).

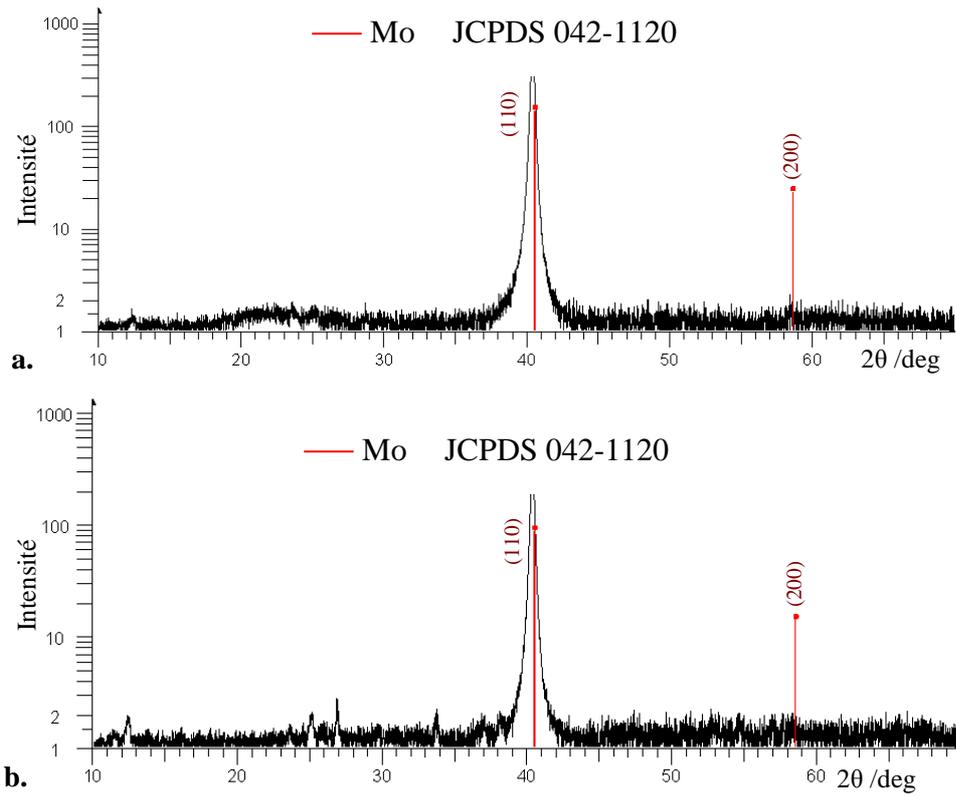


Figure V-3 : Diffractogrammes des films de Mo, **a.** recuit à 400°C sur substrat de silicium, et **b.** recuit à 350°C sur substrat de verre SLG

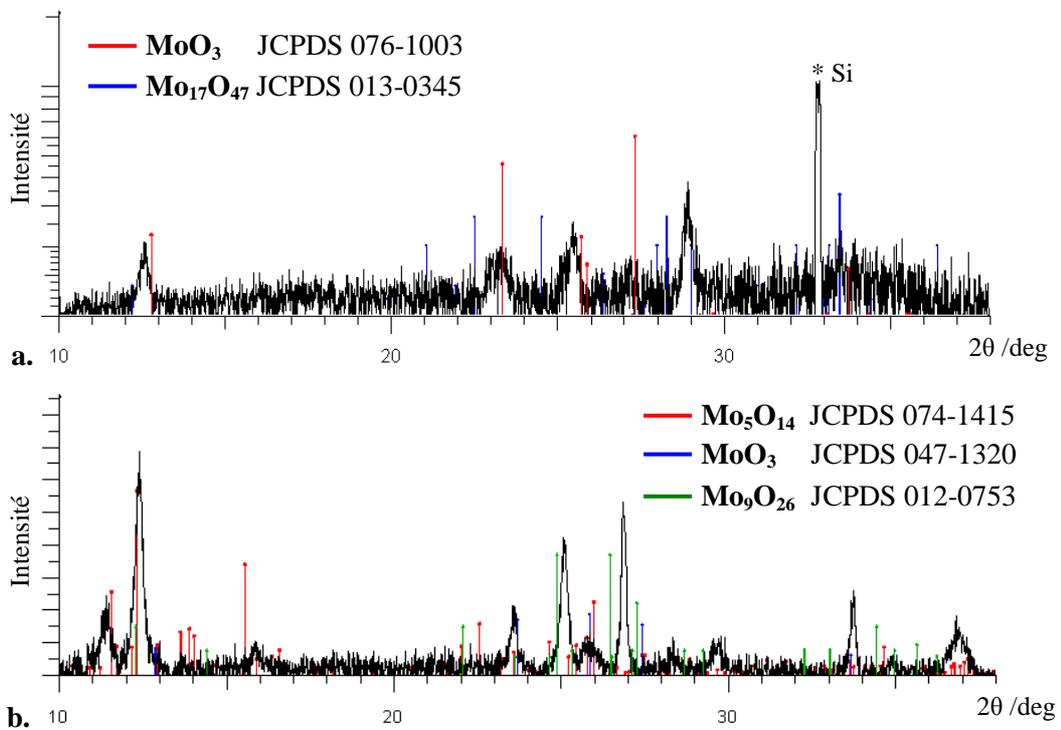


Figure V-4 : Diffractogrammes des films de Mo recuit à 450°C , **a.** sur substrat de silicium, et **b.** sur substrat de verre SLG

Bien que l'identification des phases d'oxydes de Mo soit difficile, on peut tout de même observer que l'oxydation du Mo est plus importante sur substrat de SLG que sur substrat de Si. En effet, les films de Mo recuit sur substrat de Si montrent une phase d'oxydes de Mo cristallisée seulement pour des températures supérieures à 400°C , tandis que les films sur substrat SLG montrent une oxydation révélée par DRX à partir de 350°C .

V.2.2.2 Etude morphologique du Mo recuit

La surface des films de Mo a été analysée par MEB. Les **figures V-5 a.** et **b.** représentent les films de Mo non recuits sur substrat Si et substrat SLG. Tandis que les micrographies représentées aux **figures V-6 a.** à **h.** représentent les films de Mo recuits entre 350°C et 500°C sur substrat Si (colonne de gauche) et substrat SLG (colonne de droite).

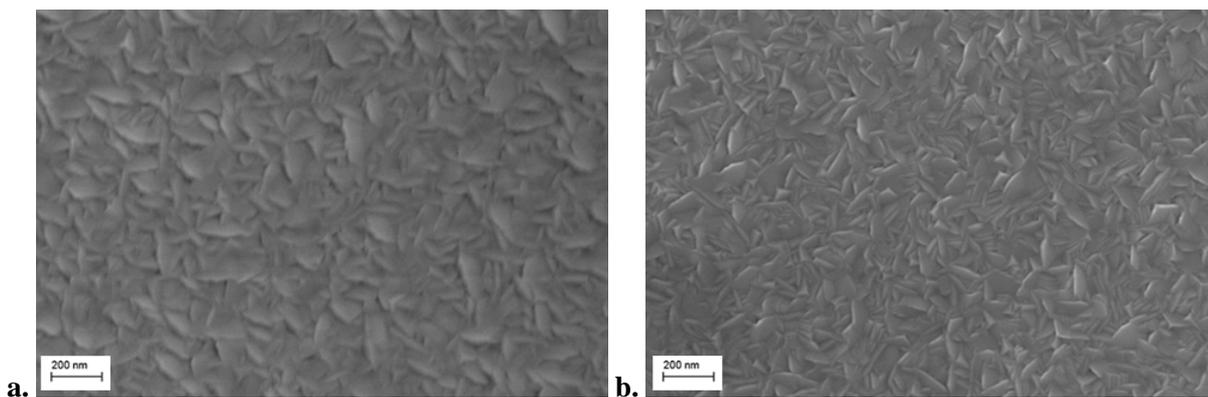


Figure V-5 : Micrographies MEB en surface (X50 000) du contact ohmique en Mo sans recuit, **a.** sur substrat de Si, et **b.** sur substrat SLG

Bien que les films de Mo non recuits gardent une surface identique en fonction du substrat utilisé, l'étude de la surface des films de Mo recuits a révélée une croissance importante des grains sur substrat de verre SLG par rapport à ceux sur substrat de Si. En effet, la surface des films de Mo sur Si est pratiquement inchangée jusqu'à 400°C , contrairement aux films de Mo sur SLG dont la croissance est déjà très importante dès 350°C . Ces observations peuvent être reliées avec les analyses DRX décrites précédemment montrant une oxydation de la surface des films de Mo plus importante sur SLG que sur Si.

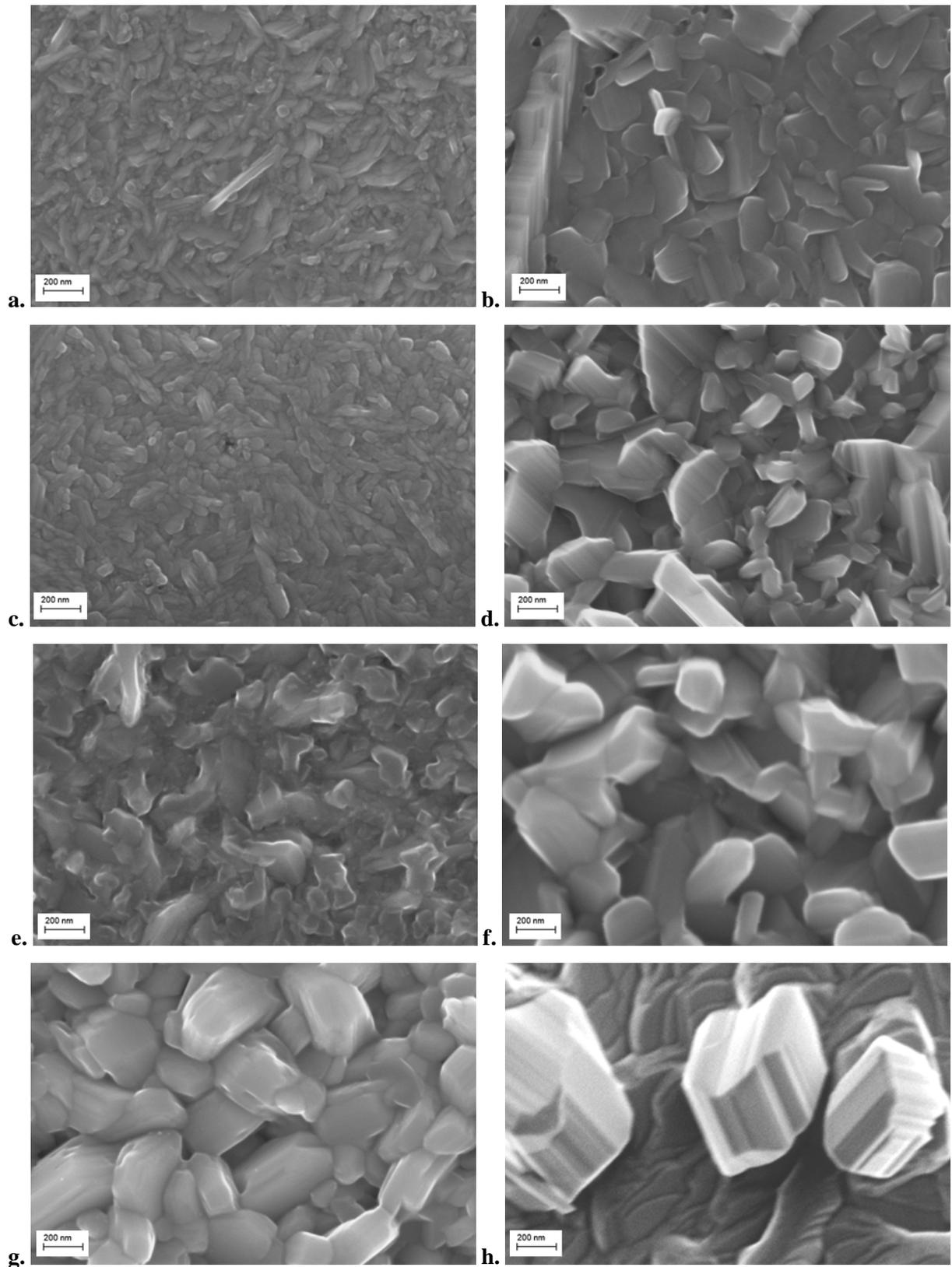


Figure V-6 : Micrographies MEB en surface (X50 000) du contact ohmique en Mo sur substrat Si (colonne de gauche) et sur substrat SLG (colonne de droite) avec une température de recuit de : 350°C (a. et b.) ; 400°C (c. et d.) ; 450°C (e. et f.) ; 500°C (g. et h.)

Une autre étude sur la morphologie des films de Mo a été effectuée : 3 traitements thermiques successifs à 400°C ont été appliqués aux films de Mo, dans le but de simuler l'effet de 3 calcinations associées à 3 dépôts successifs de films d'oxydes de Cu-In. Les **figures V-7 a. et b.**, représentent la surface des films de Mo recuits 3 fois à 400°C , sur Si et sur SLG. Le recuit du film de Mo à 400°C sur SLG montre la croissance d'aiguilles, tandis que l'état de surface du film de Mo recuit sur Si reste uniforme et sans croissance.

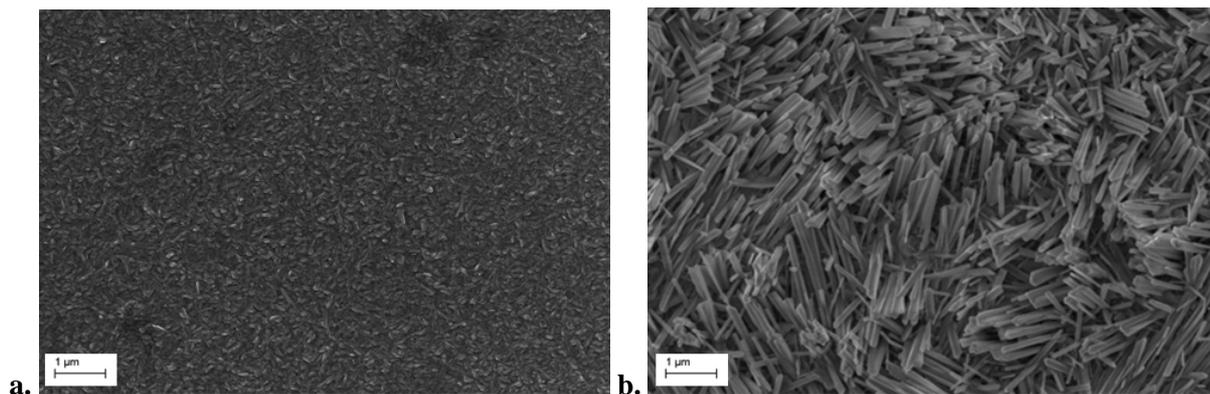


Figure V-7 : Micrographie MEB en surface (X10 000) du film de Mo recuit 3 fois à 400°C , **a.** sur substrat Si, et **b.** sur substrat SLG

Ce phénomène de croissance est également observable sur les **figures V-8 a. et b.**, représentant les micrographies MEB des sections transverses et du film de Mo recuit 3 fois à 400°C sur SLG. La hauteur des aiguilles en surface est évaluée à environ 600 nm pour une épaisseur du film de Mo de 1 μm.

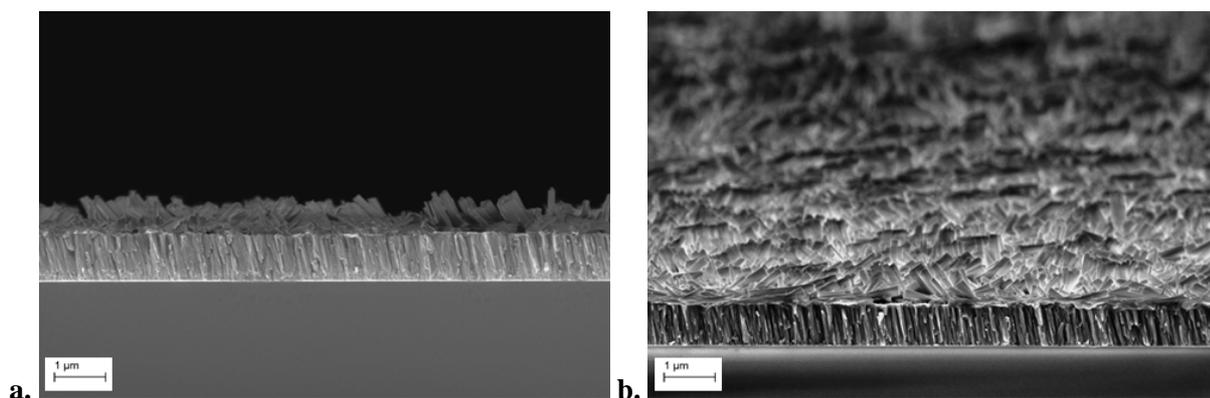


Figure V-8 : Micrographie MEB (X10 000) de la section du film de Mo sur substrat SLG, 3 fois à 400°C , **a.** vue en coupe, **b.** vue en inclinaison 4°

Le traitement de calcination reste indispensable afin de former les films d'oxydes de Cu-In destinés à la synthèse de CuInS_2 . Il est donc difficile d'envisager la formation d'un film d'oxydes de Cu-In sur film de Mo déposé sur substrat SLG.

Les figures V-9 a. et b. représentent les films de Mo recuits 3 fois à 400°C sur Si. L'oxydation du Mo est visible par l'apparition d'une fine couche en surface. La formation d'oxyde reste beaucoup moins importante que sur SLG. L'épaisseur de cette couche d'oxyde a été mesurée par MEB à différentes températures. Les valeurs sont réunies au **tableau V-1**.

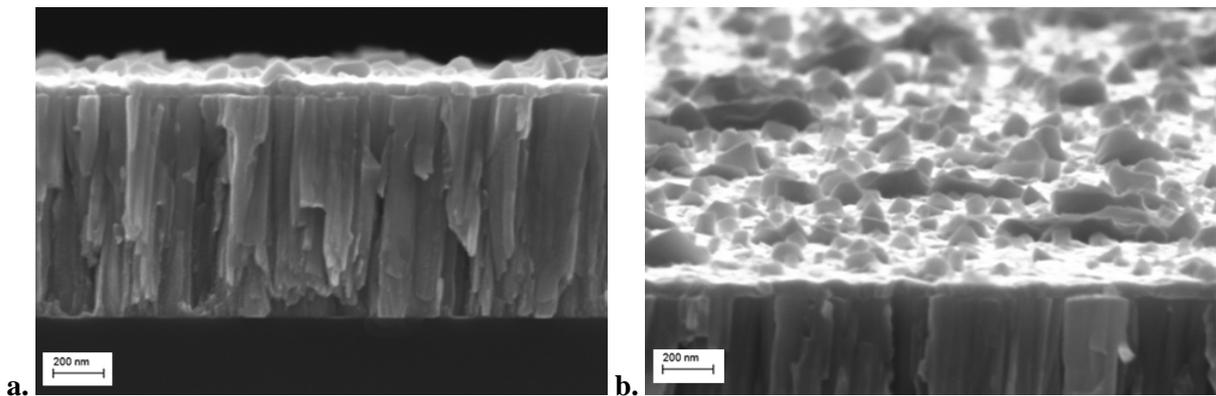


Figure V-9 : Micrographies MEB (X50 000) du film de Mo sur substrat Si, recuit 3 fois à 400°C , **a.** vue en coupe, **b.** vue en inclinaison 4°

films de Mo sur substrat Si			
température du recuit	nombre de recuits	épaisseur de la couche d'oxyde	
350°C	1	40 nm	
400°C	1	50 nm	
400°C	3	70 nm	
450°C	1	170 nm	
450°C	3	230 nm	

Tableau V-1 : Evaluation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface des films de Mo recuits sur Si, en fonction de la température et du nombre de recuits

L'épaisseur de la couche d'oxyde observée sur la section transverse des films de Mo recuits sur Si, augmente en fonction du nombre de recuits et en fonction de la température (**tableau V-1**). La couche d'oxyde est beaucoup plus épaisse pour des films recuits à 450°C . Cette observation peut être reliée avec l'analyse par DRX de ces films. En effet, la couche d'oxyde à 400°C est trop fine pour être visible par DRX en comparaison avec la couche d'oxyde à 450°C plus importante et visible sur le diffractogramme de la **figure V-4 a.**

V.2.2.3 Mesure de la résistivité du Mo recuit

La résistivité des films de Mo a été mesurée sur des trèfles par effet Hall, suivant la méthode de Van der Pauw, et sur substrat de Si. Les valeurs de résistivité de ces films sont présentées pour des températures de recuit comprises entre 350°C et 550°C à la **figure V-10**.

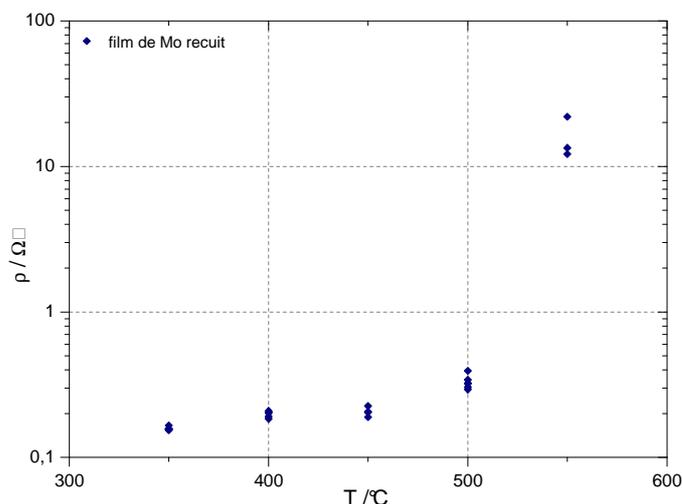


Figure V-10 : Mesure de résistivité des films de Mo sur Si en fonction de la température de recuit

La résistivité des films de Mo qui n'ont pas été recuits est comprise entre 0.1 et 0.2 $\Omega\Box$. Cet ordre de grandeur reste le même pour les films de Mo recuits à 350°C, 400°C, et 450°C. Les résistivités des films recuits à 500°C et à 550°C sont respectivement comprises entre 0.3-0.4 $\Omega\Box$, et 13-22 $\Omega\Box$. Ces mesures impliquent donc que les films de Mo présentent des propriétés électriques identiques pour une température de recuit inférieure ou égale à 450°C.

V.2.3 Choix du substrat et de la température de calcination

L'oxydation des films de Mo recuits sur SLG produit une forte augmentation de la rugosité de surface. La formation d'aiguilles et la croissance importante des grains révélées par imagerie MEB semblent peu propices à la formation de films minces d'oxydes de Cu-In et donc à la synthèse de CuInS_2 sur le contact ohmique en Mo déposé sur substrat de verre. De plus, des tests de dépôts du sol de Cu-In, à base de DEA, ont montrés une forte délamination et la fissuration des films d'oxydes après un seul traitement thermique de calcination à 400°C.

Le comportement en température des films de Mo sur Si est totalement différent. La croissance des grains en surface, et l'épaisseur de la couche d'oxydes de Mo formée, restent faibles pour des températures inférieures ou égales à 400°C. Cette différence peut tout d'abord s'expliquer par les éléments présents dans le verre. La diffusion du sodium précédemment reportée, mais également du potassium, du calcium, ou encore de l'oxygène contenus dans le verre sodo-calcique pourrait accélérer la croissance d'oxydes de molybdène en surface. La délamination, des films d'oxydes de Cu-In déposés sur Mo, observée sur substrat de verre peut également être due à la dilatation thermique. Le molybdène possède un Coefficient d'Expansion Thermique (CET) de $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, tandis que celui du verre SLG est de $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et celui du silicium est de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ainsi, le substrat de verre se dilate plus que le molybdène, tandis que l'effet inverse est observé sur le substrat de Si. Les contraintes thermiques sont donc plus élevées sur le substrat SLG que sur le substrat Si. Pour ces raisons, il a été choisi de développer les films de CuInS_2 sur le contact ohmique en Mo déposé sur substrat de Si.

Enfin, la température de calcination des films d'oxydes a été fixée à 400°C en accord avec l'étude des films de Mo recuits sur Si. Ainsi, l'épaisseur de la couche d'oxydes de Mo, présente à l'interface, peut être réduite tout en préservant les bonnes propriétés électriques du Mo. Cette température est également la plus élevée possible pour former des films d'oxydes de Cu-In denses, de rugosités faibles et sans fissures.

V.3 Elaboration de films minces de CuInS_2 sur Mo

Le choix du substrat de Si a été justifié par l'étude en température du film de Mo dans la partie précédente. Nous allons maintenant décrire la réalisation des films de CuInS_2 sur le contact métallique en Mo. Les films de CuInS_2 présentés sont constitués à partir du sol de Cu-In à base de DEA. Une première sous-partie sera consacrée à l'élaboration de films d'oxydes de Cu-In sur Mo. Nous étudierons ensuite la sulfuration des films d'oxydes afin de réaliser les films de CuInS_2 sur Mo. La structure de ces films sera analysée par MEB. L'étude de l'interface "films d'oxydes de Cu-In / Mo" et "films de CuInS_2 / Mo", a été effectuée en analysant la composition par micro-EDX à l'aide d'un MET. La préparation des échantillons a été effectuée au sein de l'IEMN à l'aide d'un FIB. Une lame de chaque film a été découpée puis fixée sur une grille MET en aluminium. Une description plus détaillée de la réalisation de ces lames est présentée en **Annexe 6** p.310. Cette étude a été menée en collaboration avec le LPN (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures).

V.3.1 Réalisation des films d'oxydes de Cu-In sur Mo

Les films d'oxydes de Cu-In à base de DEA constitués de 1 couche (1c) et 3 couches (3c) ont été préparés selon les paramètres de dépôts et de traitements thermiques présentés au chapitre III (au III.2.2.1 p.142 et III.3.2.1 p.155). Les **figures V-11** et **V-12** représentent la section des films 1c et 3c sur molybdène. Les épaisseurs des films d'oxydes de Cu-In 1c et 3c, mesurées ici, sont de 360 nm et 920 nm. Elles restent du même ordre de grandeur que celles présentées au chapitre III (320 nm **figure III-6** p.145 et 950 nm **figure III-19 a.** p.155). Les films d'oxydes de Cu-In réalisés sur le film de Mo déposé sur substrat de Si, sont de bonne qualité car les films apparaissent plans et sans fissuration (contrairement aux essais effectués sur Mo déposé sur substrat de verre SLG). Des films d'oxydes de Cu-In constitués de 4 et 5 couches, non représentés ici, ont également été élaborés avec succès.

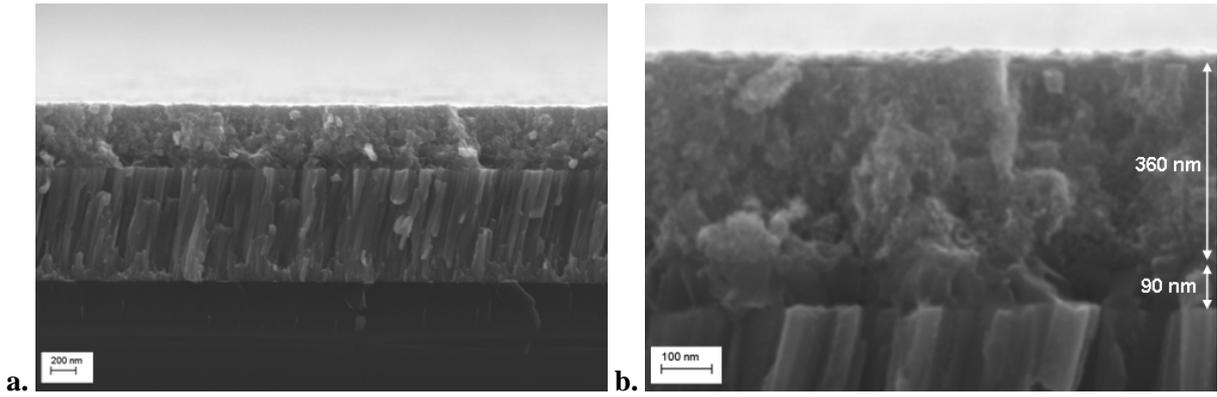


Figure V-11 : Micrographies MEB d'un film d'oxyde de Cu-In à base de DEA et constitué de 1 dépôt, déposé sur Mo (substrat Si), **a.** X25 000, **b.** X100 000

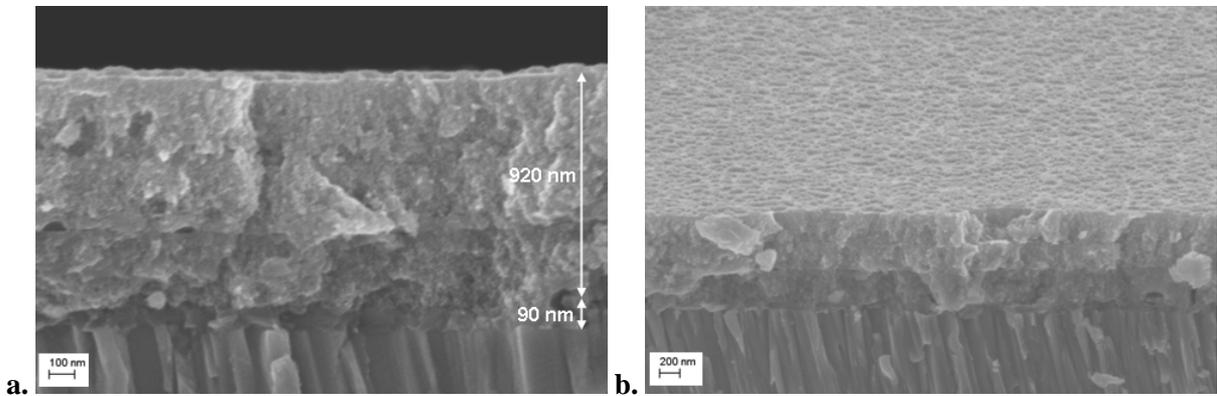


Figure V-12 : Micrographies MEB d'un film d'oxyde de Cu-In à base de DEA et constitué de 3 dépôts, déposé sur Mo (substrat Si), **a.** X50 000, **b.** X20 000 avec inclinaison de 4°

Les micrographies de la section transverse des films d'oxydes 1c et 3c permettent également d'observer une couche située à l'interface entre le film d'oxyde de Cu-In et le Mo. La couche observée est semblable à l'oxyde de molybdène représenté aux **figures V-9 a.** et **b.**. Dans le cas des traitements thermiques réalisés à 400°C , les épaisseurs des couches d'oxydes de Mo données dans le **tableau V-1** sont de 50 nm pour l'échantillon monocouche (1c), et de 70 nm pour l'échantillon constitué de trois couches (3c). En revanche, la couche située à l'interface possède une épaisseur d'environ 90 nm quelle que soit le nombre de dépôt. Une analyse de la composition par micro-EDX (à l'aide d'un MET) du film d'oxyde de Cu-In 1c sur Mo a alors été effectuée afin d'étudier plus précisément la composition du film et de l'interface (**figures V-13 a., b., et c.**).

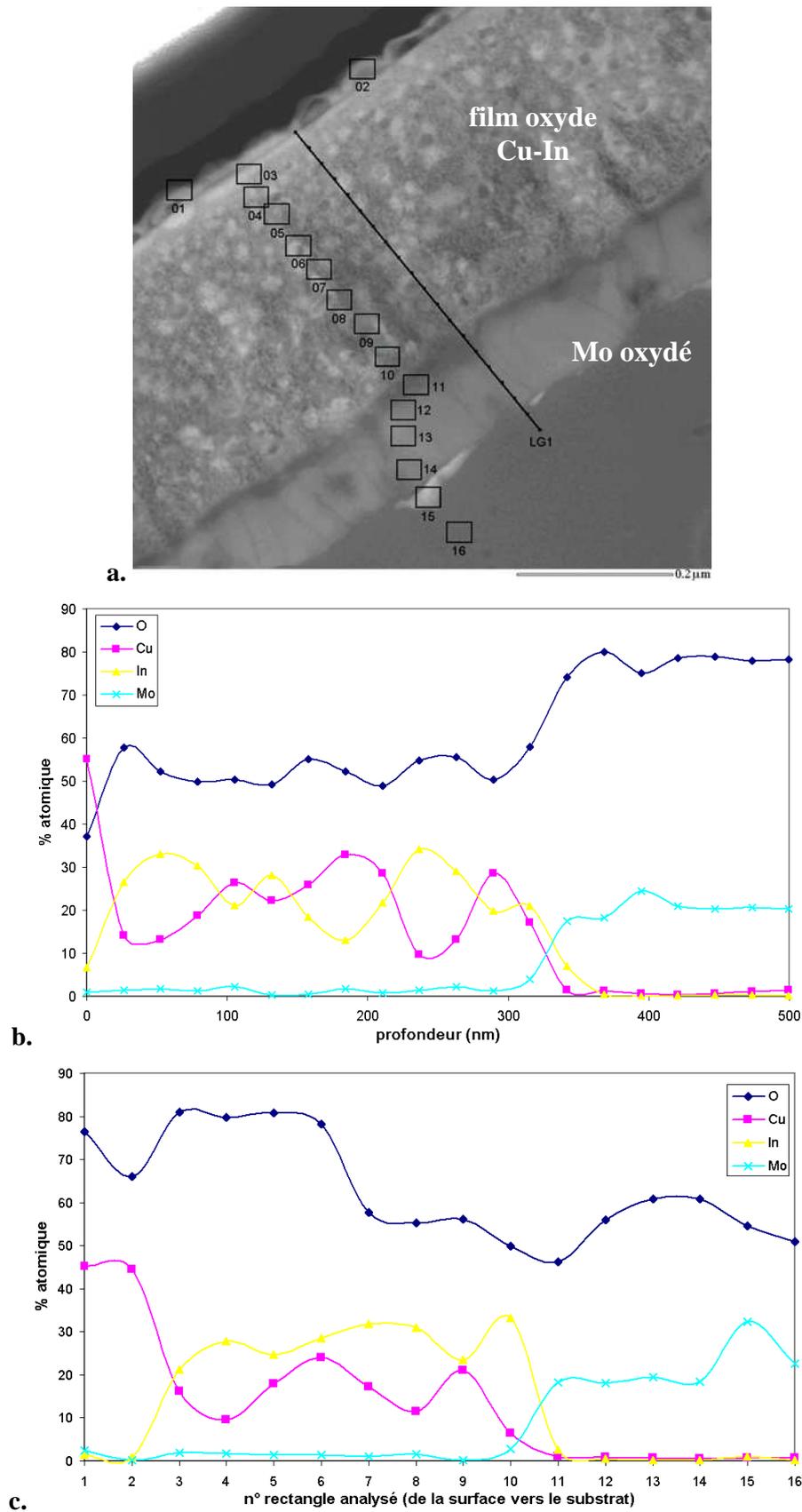


Figure V-13 : Analyses micro-EDX par MET du film d'oxyde de Cu-In à base de DEA et constitué de 1 dépôt, déposé sur Mo (substrat Si), **a.** cliché MET, et analyse élémentaire en profondeur : **b.** LG1, et **c.** par rectangle analysé

L'analyse élémentaire a été effectuée par deux approches différentes. Premièrement, une analyse sur une ligne de profil par pointés (noté LG1, **figure V-13 a.**) du film d'oxydes de Cu-In a été réalisée en partant de la surface du film jusqu'à la couche de Mo. Ensuite, une analyse, également de la surface vers le fond du film, a été réalisée par étape (n° du rectangle analysé) sur des encadrés moyennant une surface plus grande (voir la **figure V-13 a.**). Les deux approches menées en parallèle nous permettent d'examiner l'homogénéité du film. Les rapports atomiques des éléments analysés (dans le cas présent : Cu, In, O, et Mo) sont ainsi représentés en fonction de ces deux analyses aux **figures V-13 b.** et **c.**

Les analyses par micro-EDX du film d'oxydes de Cu-In nous permettent tout d'abord d'affirmer que l'interface "oxydes de Cu-In/Mo" est composée exclusivement d'oxydes de molybdène car les éléments Cu et In n'ont pas été détectés à l'interface (à partir de l'étape n°11 sur la **figure V-13 c.**). Il s'avère cependant que l'oxygène est présent en grande quantité après l'interface, ce qui atteste de la diffusion de l'oxygène en profondeur dans le film de Mo.

Concernant le film d'oxydes de Cu-In, on peut observer une dispersion de zones riches en cuivre et d'autres riches en indium, ce qui attestent localement de l'inhomogénéité du film d'oxydes. On peut également apercevoir la ségrégation d'oxyde de Cu en surface du film à l'étape n°1 et 2 (**figure V-13 c.**) ou au pointé situé à la surface (**figure V-13 b.**). La présence de CuO en surface a précédemment été montrée sur les films d'oxydes de Cu-In à base de MEA au chapitre III (**figure III-34** p.165). Des agrégats d'environ 100 nm de diamètre ont été mis en évidence en surface des films de Cu-In utilisant la MEA. Cette étude montre donc qu'il y a aussi une ségrégation d'oxyde de cuivre en surface des films d'oxydes de Cu-In élaboré à base de DEA, bien que la dimension des particules soit beaucoup plus faible (de l'ordre de 10 nm).

V.3.2 Sulfuration des films d'oxydes sur Mo

La sulfuration des films d'oxydes de Cu-In sur Mo a été effectuée sous Ar à 500°C pendant 30 minutes et suivant les paramètres décrits au chapitre IV (IV.2.2 p.181). Les films de CuInS₂ sulfuré sous Ar à 500°C (et constitués de 4 ou 5 couches) possèdent à la fois de bonnes propriétés optiques et électriques (IV.3.4.3.2 p.211). Cependant, les films d'oxydes de Cu-In, formés de plusieurs dépôts sur Mo, apparaissent délaminés et fissurés après

sulfuration. La délamination des films de CuInS_2 produits a été observée par MEB et est représentée aux **figures V-14 a.** et **b.** On peut notamment voir que la délamination des films s'effectue à l'interface CuInS_2/Mo , ce qui montre une faible adhésion entre ces deux couches et induit une fragilisation des films de CuInS_2 .

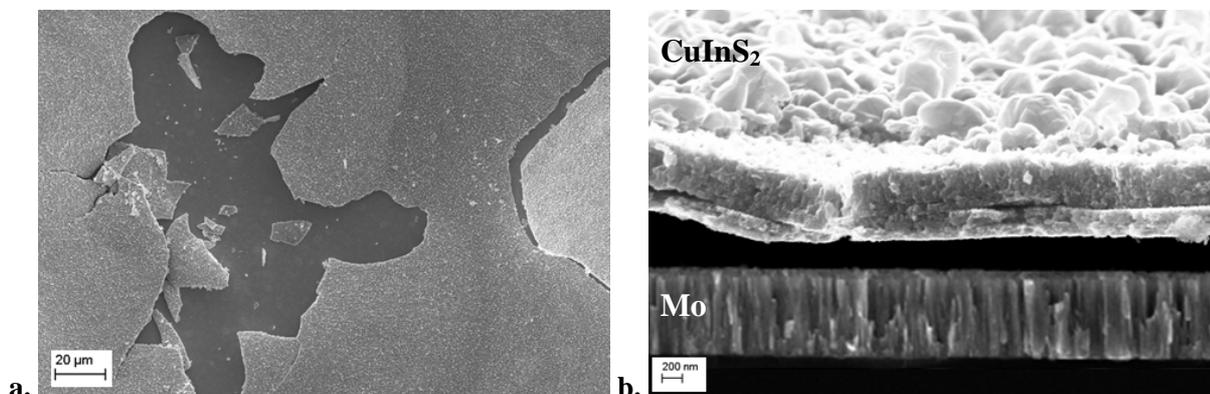


Figure V-14 : Micrographies MEB montrant la délamination d'un film de CuInS_2 constitué de 3 dépôts sur Mo (substrat Si), **a.** en surface X500, **b.** en coupe X20 000

La sulfuration provoque la délamination, au niveau de l'interface avec le Mo, dans le cas des films d'oxydes de Cu-In constitués de plusieurs dépôts. Cependant, la sulfuration des films d'oxydes de Cu-In constitués d'un seul dépôt a été réalisée avec succès. Bien que ces films semblent fragilisés, leur épaisseur plus faible semble préserver leur adhérence. De plus, ces films sont trop minces pour posséder les propriétés optiques et électriques souhaitées. Ils vont cependant nous permettre d'étudier plus précisément l'interface " CuInS_2/Mo ".

Les **figures V-15 a.** et **b.** représentent les micrographies MEB de la section du film de CuInS_2 constitué d'une couche sur Mo. Le film présente une croissance des grains en surface ainsi qu'une rugosité élevée caractéristique des films de CuInS_2 présentés au chapitre IV (IV.3.2.1 p.195). Cependant, sa section transverse présente un aspect poreux, différent des films de CuInS_2 décrits aux **figures IV-13 a.** à **d.** p.197. En effet, une couche très poreuse d'une épaisseur évaluée à 150 nm apparaît entre une autre couche d'environ 250 nm et l'interface composée initialement d'oxydes de Mo d'environ 90 nm. Les deux couches de 150 nm et 250 nm définissent le film d'oxydes de Cu-In sulfuré d'une épaisseur initiale de 360 nm. Cette porosité semble être la cause de la faible adhérence du film constitué de 1 dépôt, et de la délamination des films sulfurés plus épais. La micro-EDX de ce film (**figures V-16 a.** et **b.**) va nous permettre d'identifier les différentes couches observées.

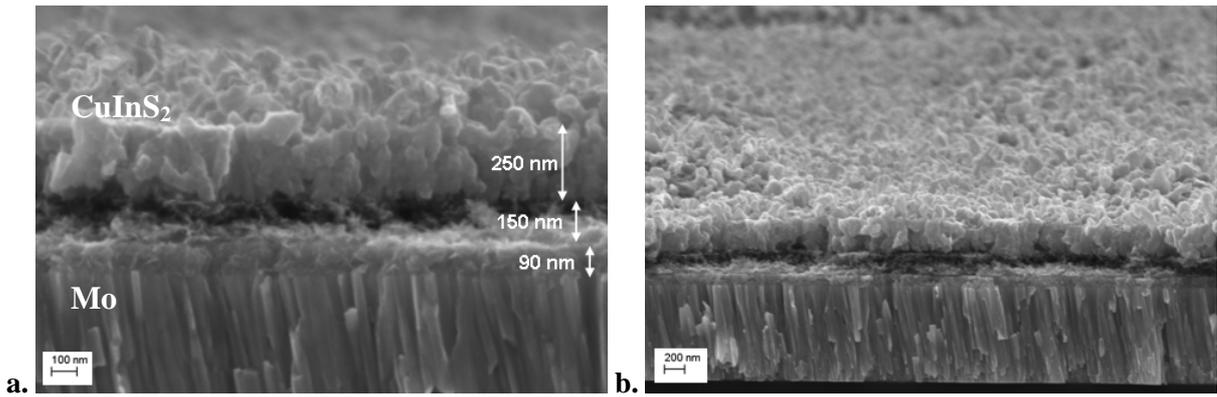


Figure V-15 : Micrographies MEB d'un film de CuInS_2 formé à partir de DEA et constitué de 1 dépôt sur Mo (substrat Si), **a.** X50 000, **b.** X20 000 avec inclinaison de 4°

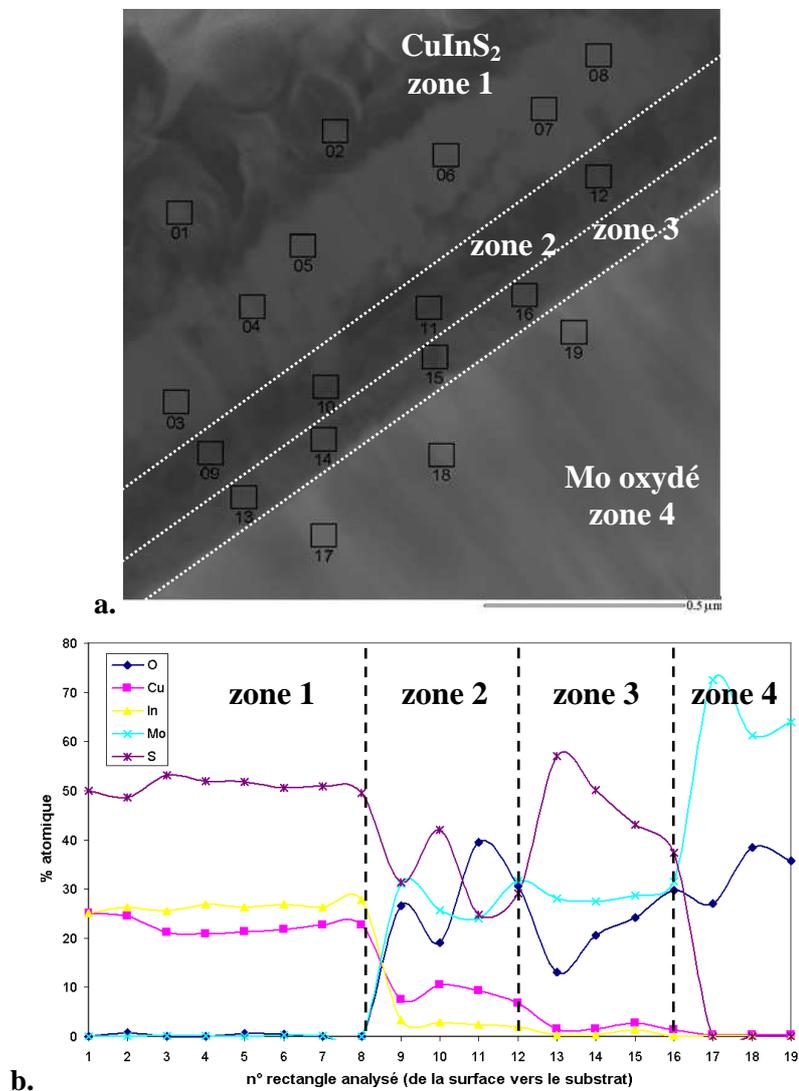


Figure V-16 : Analyses micro-EDX par MET du film de CuInS_2 formé à partir de DEA et constitué de 1 dépôt sur Mo (substrat Si), **a.** cliché MET, et **b.** analyse élémentaire par rectangle analysé

Les pourcentages atomiques recueillis par l'analyse élémentaire sont calculés à partir des facteurs "k" de Jeol. Ces facteurs sont des standards donnés par le fournisseur, et donnent souvent une bonne précision des pourcentages atomiques. Leur utilisation s'est notamment avérée efficace lors de l'analyse de diverses références de composés soufrés comme PbS , ZnS , et CdS , donnant une bonne stœchiométrie des composés.

Cependant, l'ensemble des films de CuInS_2 analysés par micro-EDX montre initialement une sous-stœchiométrie en soufre importante. Les pourcentages atomiques mesurés à la surface du film de CuInS_2 (voir étape n°1 à la **figure V-16 a.**) étaient d'environ 40% de S, 30% de Cu et 30% d'In, (au lieu de 50% de S, 25% de Cu et 25% d'In pour un film de CuInS_2). Cette grande différence de composition est contradictoire avec la phase cristalline de CuInS_2 identifiée par DRX au IV.3.1.1 p.190. De même, les analyses EDX réalisées à l'aide du MEB (au IV.3.1.3 p.194) montrent une bonne stœchiométrie du composé. Des rapports atomiques moyens $\text{Cu/In} = 1$ et $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In}) = 1$ ont été trouvés. La phase CuInS_2 étant confirmé par EDX et DRX, il est possible que la quantité de soufre soit sous-évaluée par l'analyse et donc par les facteurs de Jeol peu adaptés à CuInS_2 .

L'idéal serait d'établir de nouveaux coefficients à partir d'un échantillon standard, homogène et de stœchiométrie parfaitement connue. On peut, par exemple, utiliser une poudre de CuInS_2 dispersée sur une membrane de carbone ou une couche mince préparée au FIB dans les mêmes conditions, ce qui permettrait de recalculer les compositions à partir de cette nouvelle référence. Une solution intermédiaire a été de considérer un rapport $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In}) = 1$ sur l'encadré en surface du film (étape n°1 **figure V-16 a.**) en tenant compte des résultats obtenus par EDX et DRX. Un facteur correctif a ainsi été attribué aux pourcentages atomiques de S. Les pourcentages de Cu et d'In ont également été corrigés en proportion. Ces facteurs correctifs ont, par la suite, été appliqués à l'ensemble des analyses élémentaires des films de CuInS_2 présentes dans ce chapitre.

L'analyse élémentaire, du film de CuInS_2 constitué de 1 couche sur Mo, a été effectuée par étape sur différents encadrés, numérotés de 1 à 19 (**figure V-16 a.**). Cette approche nous a permis de réaliser une cartographie en 2D (**figure V-16 b.**) du film de CuInS_2 ainsi que de son interface avec le molybdène. Sur le cliché MET (**figure V-16 a.**), 4 zones caractéristiques sont visibles.

La zone 1 (étapes n°1 à 8) correspond à l'ensemble du film de CuInS₂ montrant un taux de soufre de 50% (après avoir appliqué le facteur de correction). La zone 1 apparaît légèrement riche en indium. Le rapport atomique Cu/In est compris entre 0.8 et 0.9. Cependant, la zone 2, avec un rapport atomique Cu/In compris entre 2 et 4, montre un taux de cuivre beaucoup plus élevé à l'interface. La zone 2 (étapes n°9 à 12) est la couche poreuse (d'environ 150 nm) observée à la **figure V-15**. Elle est composée des éléments Cu, In, S, Mo et O. La zone 2 comprend ainsi un mélange d'oxydes, et de sulfures, difficile à déterminer. Quant à la zone 3 (étapes n°13 à 16), anciennement constituée d'oxydes de Mo, elle est maintenant composée des éléments Mo, S, et O. La zone 3 est donc constituée d'un mélange d'oxydes de molybdène MoO_x et de sulfure de molybdène MoS₂. Enfin, la zone 4 (étapes n°17 à 19) montre le film de Mo oxydé, sans diffusion du soufre. Cette zone est identique à celle de la première analyse micro-EDX du film avant sulfuration (voir les étapes n°15 et 16 de la **figure V-13 c.**).

L'interface CuInS₂/Mo est donc composée de deux couches. La première couche (zone 2), poreuse, est caractérisée par un mélange d'une part du film de CuInS₂ (zone 1) et d'autre part de la deuxième couche (zone 3). Cette deuxième couche étant un mélange d'oxydes et de sulfure de molybdène. La très faible adhérence des films de CuInS₂ réalisés sur Mo est donc due, non seulement à l'oxydation du molybdène, mais également à l'interdiffusion de la couche d'oxydes de Mo avec le film de CuInS₂, lors de la sulfuration. Afin de contrer ce problème, nous avons donc envisagé l'insertion d'une fine couche de nitrure de titane (TiN) servant de barrière de diffusion du soufre et d'oxydation. Le rôle de la couche de TiN ainsi que son effet seront explicités dans la prochaine partie.

V.4 Elaboration de films minces de CuInS_2 sur TiN/Mo

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord le rôle du TiN. Ensuite, nous présenterons les films d'oxydes de Cu-In, constitués à partir du sol à base de DEA, et réalisés sur TiN/Mo. Enfin, nous étudierons les films de CuInS_2 , produits par sulfuration des films d'oxydes, sur TiN/Mo. L'étude des films sera menée de la même manière qu'au paragraphe V.3. Premièrement, la structure des films réalisés sera observée par MEB. L'analyse de l'interface "films d'oxydes de Cu-In / TiN / Mo" et "films de CuInS_2 / TiN / Mo", sera ensuite effectuée par micro-EDX à l'aide d'un MET. Cette étude a également été menée en collaboration avec le LPN (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures).

V.4.1 Le rôle du TiN

Le nitrure de titane ou TiN est couramment utilisé en microélectronique comme barrière de diffusion des métaux, comme par exemple le cuivre [9]. Sa faible résistivité comprise entre 50 et 60 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (ce qui correspond à une résistance carré de 0.5 à 0.6 $\Omega\Box$ pour une épaisseur de 1 μm) font de lui un excellent conducteur [10]. Il est également employé en tant que contact métallique arrière dans les cellules photovoltaïques de type CIGS. Son principal atout étant sa réflectivité optique plus élevée que celle du molybdène [10, 11]. Le TiN est alors utilisé lorsque l'épaisseur du matériau photo-absorbant CIGS est diminuée de façon à consommer moins de matières premières. L'idée étant d'accroître le nombre de photons absorbés en réfléchissant ceux qui n'ont pas été absorbés au premier passage.

Dans notre étude, l'emploi du TiN a été envisagé comme couche d'accroche afin de pouvoir améliorer l'adhérence du film de CuInS_2 sur Mo et augmenter son épaisseur (associée au nombre de dépôt) sans provoquer de délamination lors de la sulfuration. La couche de TiN jouera également le rôle de barrière d'oxydation du Mo et de diffusion des divers éléments (S, Cu, In, Mo) entre eux à l'interface.

Une fine couche de TiN d'une épaisseur de 50 nm a donc été déposée par pulvérisation cathodique sur le contact ohmique en Mo (présenté au V.1). Les micrographies MEB du dépôt de TiN sur Mo sont représentées aux **figures V-17 a.** et **b.** Les rugosités des films de Mo et de TiN/Mo ont été évaluées par AFM. Les valeurs RMS des films de Mo et de

TiN/Mo sont toutes comprises entre 6 et 8 nm, et montrent que le dépôt de TiN ne modifie pas la surface des films de Mo .

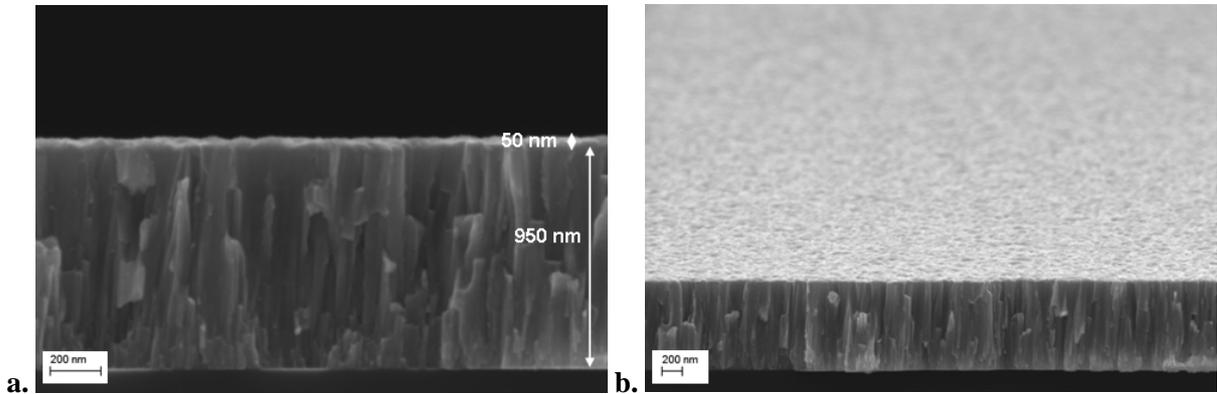


Figure V-17 : Micrographies MEB d'un film de Mo avec dépôt de TiN (substrat Si),
 a. X50 000, b. X20 000 avec inclinaison de 4°

V.4.2 Réalisation des films d'oxydes de Cu-In sur TiN/Mo

Des films d'oxydes de Cu-In constitués de 4 couches ont été élaborés sur TiN/Mo à l'aide du sol à base de DEA suivant les paramètres décrits au chapitre III (au III.2.2.1 p.142 et III.3.2.1 p.155). Les **figures V-18 a.** et **b.** représentent les micrographies MEB du film d'oxydes de Cu-In 4c sur TiN/Mo . Son épaisseur est d'environ $1,2 \mu\text{m}$. Le film apparaît uniforme, de faible rugosité et comparable à ceux décrits dans le chapitre III (au III.4.1 p.161). L'interface entre le Mo et le film d'oxydes (initialement composé d'une épaisseur de TiN de 50 nm), possède à présent une épaisseur supérieure d'environ 80 nm.

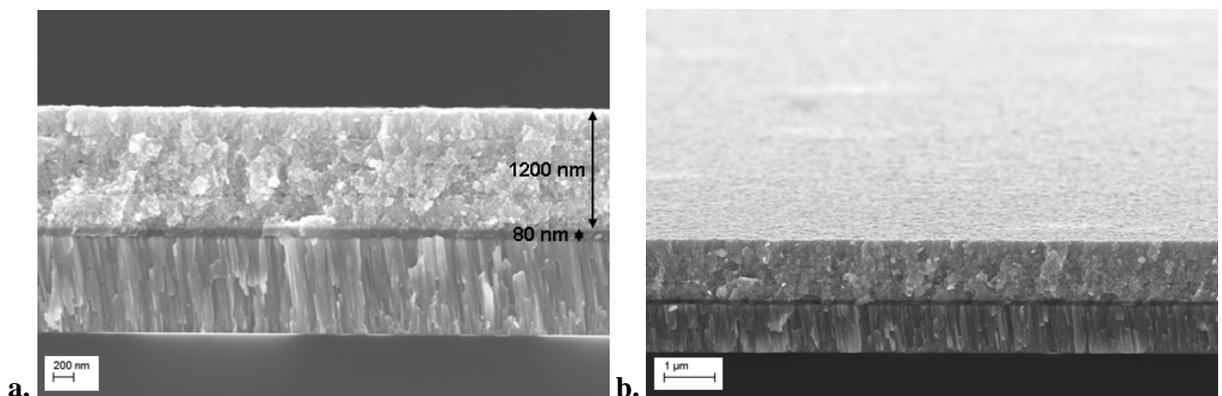


Figure V-18 : Micrographies MEB d'un film d'oxyde de Cu-In formé à partir de DEA et constitué de 4 dépôts sur TiN/Mo (substrat Si), a. X20 000, b. X10 000 avec inclinaison de 4°

L'analyse par micro-EDX représentée aux **figures V-19 a., b., et c.** va nous permettre d'étudier la composition du film d'oxydes ainsi que la nature de l'interface "film d'oxydes de Cu-In/TiN/Mo". L'analyse est comparable à celle effectuée à la **figure V-13**. Une première approche est réalisée par pointés pour une analyse du profil en partant de la surface du film d'oxydes jusqu'à la couche de Mo (nommé LG1 sur la **figure V-19 a.**). La deuxième approche s'effectue, également de la surface vers l'interface, mais par étapes sur des encadrés (numérotés de 1 à 20 sur la **figure V-19 a.**). Les pourcentages atomiques donnés par la micro-EDX sont mis en forme pour les deux approches aux **figures V-19 b. et c.**

Les 4 couches associées aux 4 dépôts sont mises en évidence à la **figure V-19 a.** par les notations 1c à 4c. La ségrégation de CuO en surface du film constitué d'un seul dépôt a été évoquée lors de l'analyse du film d'oxydes sur Mo (**figure V-13**). Cette ségrégation est également mise en évidence aux interfaces de chaque couche comme le montre les **figures V-19 b. et c.** (voir les étapes n°5, 9, 12 et 18). Les zones riches en cuivre sont visibles sur les surfaces inférieures et supérieures de chaque couche d'oxydes de Cu-In, tandis que le centre de chaque couche est caractérisé par une zone riche en indium (voir les étapes n°4, 7, 10, 11, 14 et 15). L'ensemble du film d'oxydes de Cu-In apparait alors comme une succession de zones dominées soit par CuO, soit par In_2O_3 .

L'interface, initialement constituée de TiN, est à présent formée d'oxygène et de titane. Cette observation montre l'oxydation du TiN au cours de la réalisation du film d'oxydes de Cu-In en un mélange de TiO et de TiO_2 (étape n°19), noté TiO_x . Bien que le TiN se soit oxydé, on peut observer que la couche de TiO_x joue le rôle de barrière d'oxydation et de diffusion. En effet, la surface du film de Mo est constituée de plus de 90% de Mo (étape n°20). Grâce au dépôt d'une fine couche de TiN, aucune interface d'oxyde de Mo n'est apparue lors de la réalisation du film d'oxydes de Cu-In. Nous allons à présent étudier la section de ce film d'oxydes de Cu-In ainsi que son interface TiO_x/Mo après l'étape de sulfuration.

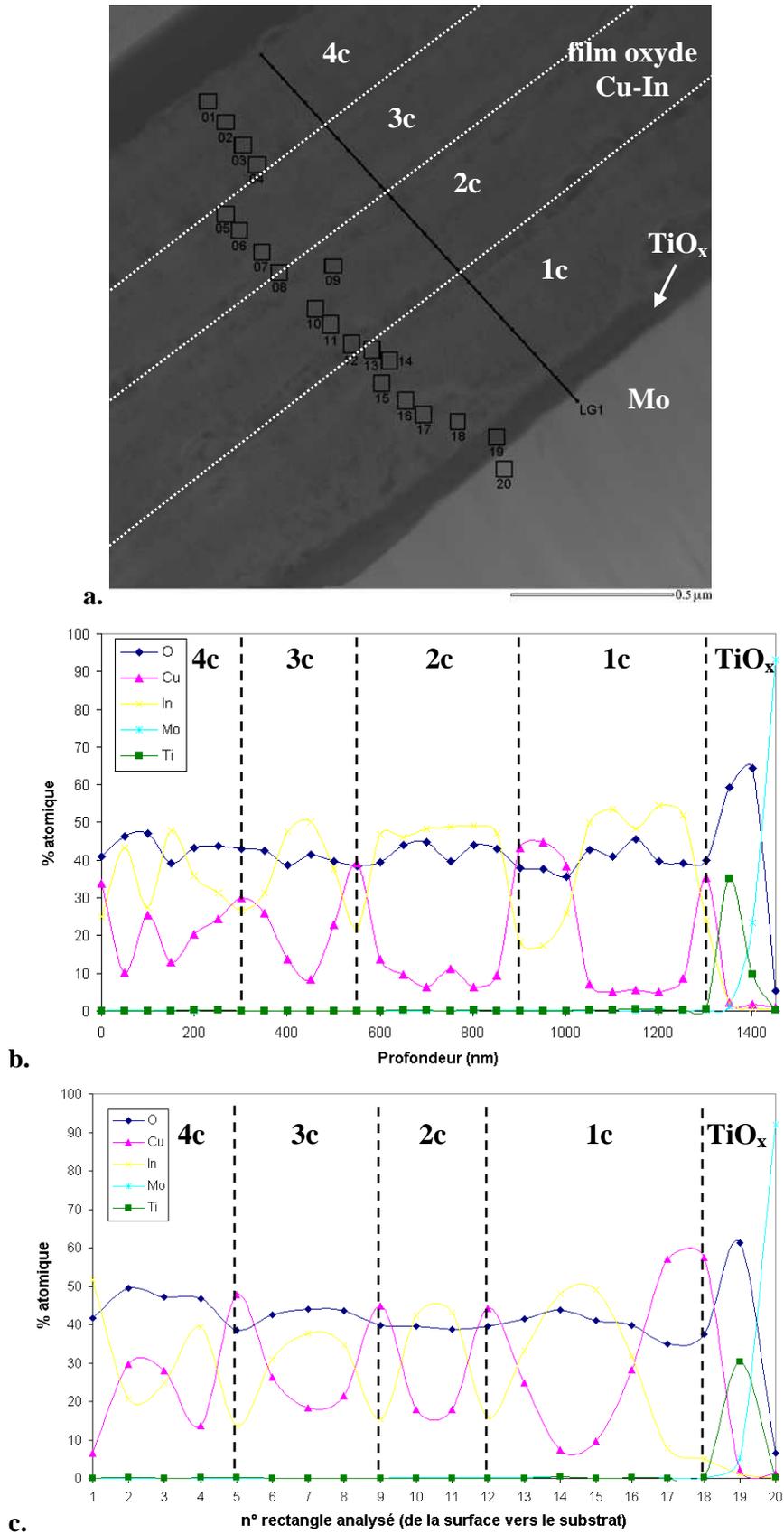


Figure V-19 : Analyses micro-EDX par MET d'un film d'oxyde de Cu-In à base de DEA et constitué de 4 dépôts sur TiN/Mo (substrat Si), **a.** cliché MET, et analyse élémentaire en profondeur : **b.** LG1, et **c.** par rectangle analysé

V.4.3 Sulfuration des films d'oxydes sur TiN/Mo

La sulfuration du film d'oxydes de Cu-In 4c a été faite sous atmosphère d'Ar à 500°C , pendant 30 minutes, conformément aux conditions présentées dans le chapitre IV, afin de procurer au film de bonnes propriétés à la fois optiques (IV.3.3.2 p.205) et électriques (IV.3.4.3.2 p.211). Les **figures V-20 a. à d.** représentent les micrographies MEB des sections du film de CuInS_2 4c réalisé sur TiN/Mo. Aucune délamination, ni fissuration du film après sulfuration n'ont été observées, ce qui prouve l'intérêt de l'introduction du TiN comme couche d'accroche des films de CuInS_2 sur Mo.

La morphologie du film de CuInS_2 est semblable à celle présentée au chapitre IV (IV.3.2.1 p.195). Une croissance des grains en surface élevée et une épaisseur de la section du film inchangée, avant et après sulfuration, restent les principales caractéristiques des films de CuInS_2 produits par voie sol-gel. L'analyse de la composition de la section de ce film ainsi que de l'interface TiO_x/Mo après sulfuration a été effectuée par micro-EDX à l'aide du MET et est représentée aux **figures V-21 a., b., et c.**

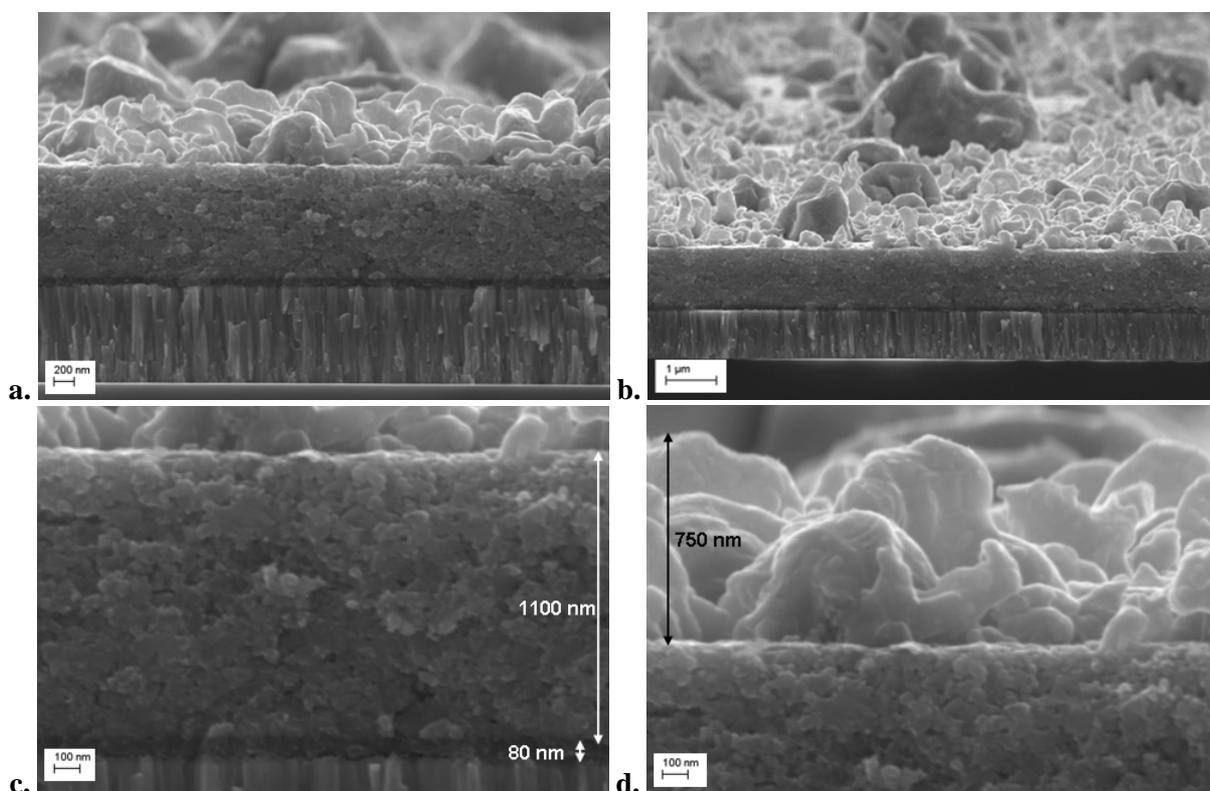


Figure V-20 : Micrographies MEB d'un film de CuInS_2 formé à partir de DEA et constitué de 4 dépôts sur TiN/Mo (substrat Si), **a.** X20 000, **b.** avec inclinaison de 4° X10 000, **c.** et **d.** X50 000

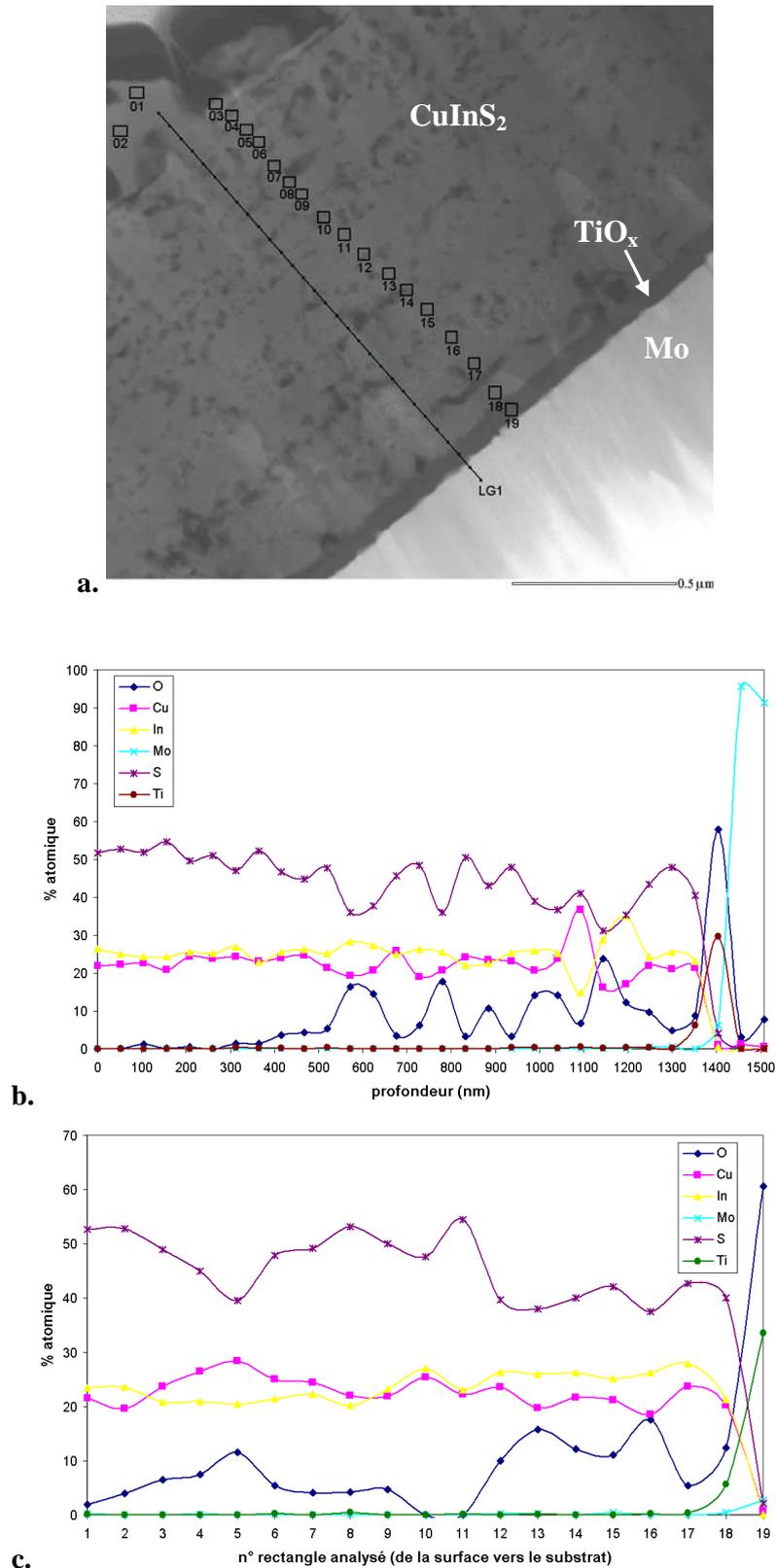


Figure V-21 : Analyses micro-EDX par MET d'un film de CuInS_2 à base de DEA et constitué de 4 dépôts sur TiN/Mo (substrat Si), **a.** cliché MET, et analyse élémentaire en profondeur : **b.** LG1, et **c.** par rectangle analysé

L'analyse par micro EDX du film de CuInS_2 4c sur TiN/Mo a également été réalisée suivant deux approches différentes. La première approche est faite par pointés pour une analyse du profil en partant de la surface du film de CuInS_2 jusqu'à la couche de Mo (nommé LG1 sur la **figure V-21 a.**). La deuxième approche s'effectue, également de la surface vers l'interface, mais par étapes sur des encadrés (numérotés de 1 à 19 sur la **figure V-21 a.**). Les pourcentages atomiques donnés par la micro-EDX sont mis en forme pour les deux approches aux **figures V-21 b.** et **c.** Les facteurs de corrections sur les pourcentages atomiques Cu, In et S, (décrits au V.2.2 lors de l'analyse du profil du film de CuInS_2 sur Mo à la **figure V-16**), ont été appliqués aux pourcentages atomiques de Cu, In et S des **figures V-21 b.** et **c.**

Le film de CuInS_2 est caractérisé par des zones riches en Cu (profondeur à 1100 nm et étapes n°3 à 7), et d'autres riches en In (profondeur à 600 nm et étapes n°12 à 17). Le rapport atomique Cu/In est compris entre 0.6 et 1.4. De même, des zones riches en soufre (étapes n°8 et 11) et d'autres pauvres en soufre (étapes n°5 et n°12 à 17) sont observées. Le rapport atomique S/(Cu+In) est compris entre 0.7 et 1.3. Cependant, les zones s'éloignant le plus de la stœchiométrie de CuInS_2 sont surtout caractérisées par un taux d'oxygène élevé (entre 10 et 20%), tandis que les zones proches de la stœchiométrie de CuInS_2 (profondeur de 0 à 300 nm et étapes n°1, 10 et 11) ne contiennent qu'une quantité très faible d'oxygène (inférieur à 5%). L'incorporation du soufre dans le film reste donc incomplète du fait de la présence d'oxydes de Cu et/ou d'In subsistant après sulfuration. Cette observation est en accord avec l'analyse cristallographique des films de CuInS_2 , sulfurés sous Ar, au chapitre IV. La présence d'une phase secondaire d' In_2O_3 avait été mis en évidence (IV.3.1.1 p.190). Une stœchiométrie proche de CuInS_2 , avec un rapport atomique Cu/In et S/(Cu+In) proche de 1, est surtout observée en surface du film là où la croissance des grains est la plus importante (étape n°1).

L'interface reste caractérisée par une couche de TiO_x après sulfuration (profondeur à 1400 nm et étape n°19). L'oxyde de titane joue ainsi le rôle de barrière de diffusion des éléments Cu, In, S, et Mo. Le taux d'oxygène chute considérablement en dessous de la couche de TiO_x (profondeur de 1450 à 1500 nm), ce qui montre également son rôle de barrière d'oxydation de Mo.

Une dernière analyse par micro-EDX a été effectuée en réalisant différent pointés sur l'ensemble de la surface du film de CuInS_2 , ainsi que sur l'ensemble du film de Mo. Cette analyse élémentaire est représentée aux **figures V-22 a.** et **b.** Elle nous permet tout d'abord

de mettre en évidence la bonne stœchiométrie de CuInS_2 en surface (pointés n°1 à 5) : le rapport atomique Cu/In est compris entre 0.8 et 1, et le rapport atomique S/(Cu+In) est compris entre 0.9 et 1.1, pour un taux d'oxygène très faible compris entre 1 et 2%.

Les analyses micro-EDX effectuées le long du film de Mo montre un faible taux d'oxygène d'environ 5% (pointés n°6 à 9). Elles montrent une fois de plus que le film de TiN agit comme une couche de protection à l'oxydation du film de Mo.

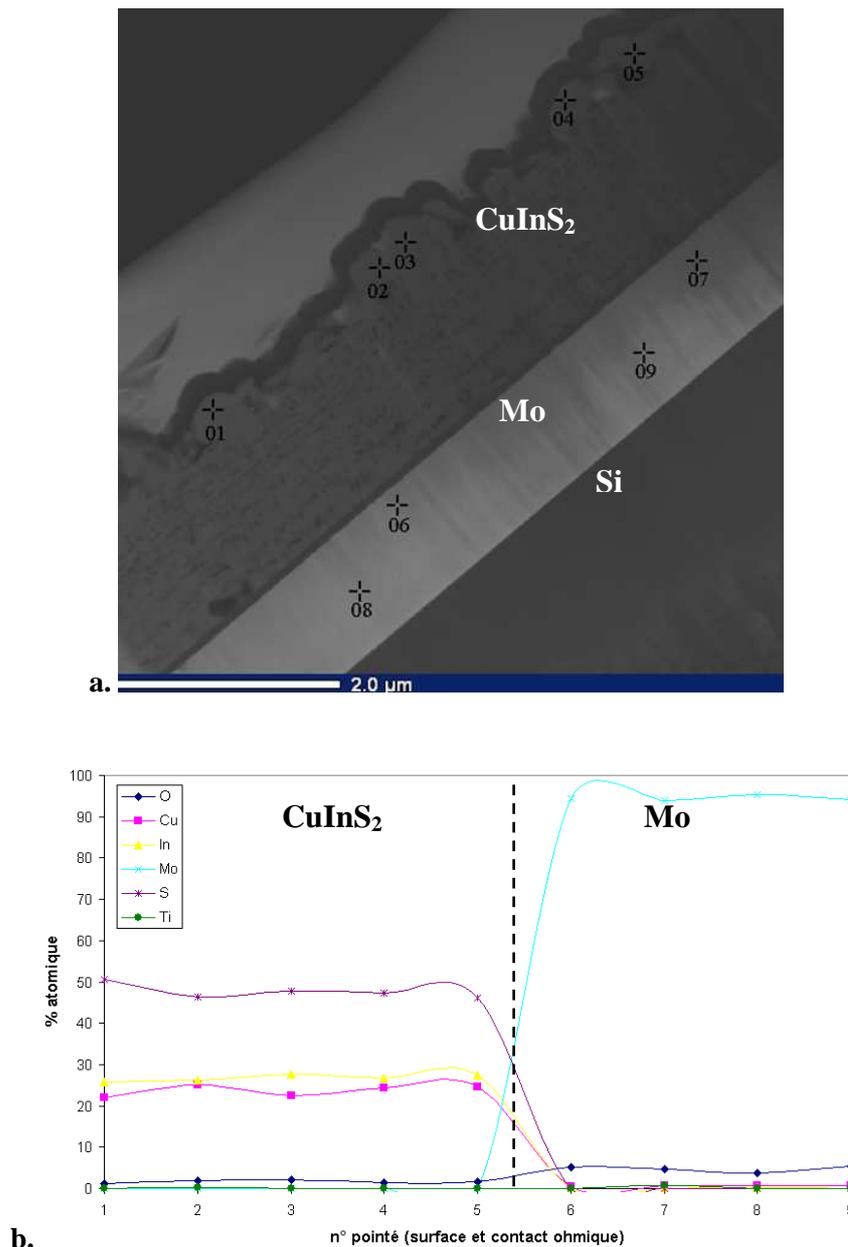


Figure V-22 : Analyses micro-EDX par MET d'un film de CuInS_2 à base de DEA et constitué de 4 dépôts sur TiN/Mo (substrat Si), **a.** cliché MET, et **b.** analyse élémentaire par pointés à la surface du film et sur le contact métallique

Le TiN a donc été introduit avec succès à la fois en tant que couche d'accroche des films de CuInS_2 mais également comme barrière de protection contre l'oxydation du film de Mo. Le problème lié à l'interdiffusion entre les éléments Cu, In, S, Mo, et O, observée à la **figure V-16**, a été résolu.

L'oxydation de TiN en TiO_x reste pourtant problématique. En effet, si la couche de TiN oxydée est isolante, les bonnes propriétés électriques du contact métallique arrière en Mo seront fortement dégradées. Des analyses complémentaires sont à prévoir pour évaluer les propriétés électriques du film de TiO_x . Elles nous permettront alors de confirmer le choix du TiN comme couche d'accroche. On peut également envisager le dépôt d'une couche de TiN plus fine que les 50 nm déposée dans notre cas.

A notre connaissance, aucun film de CuInS_2 n'a été réalisé sur contact ohmique en Mo et aucune cellule par voie sol-gel à base de CuInS_2 ou d'autres composés à structure chalcopyrite n'a été réalisée à ce jour. Cette étude préliminaire sur l'interface entre le film de CuInS_2 par voie sol-gel et le contact arrière en Mo est une première étape pour la réalisation d'une cellule à base de CuInS_2 par cette technique.

V.5 Conclusion

Le Molybdène est le contact métallique arrière le plus utilisé des cellules photovoltaïques à structure de type CIGS. La réalisation des films de CuInS_2 par voie sol-gel, décrits dans les chapitre précédents, a été étudiée sur un film de Mo développé au sein de l'IEMN. Dans un premier temps, une étude de l'oxydation du molybdène en fonction de la température de recuit du film (effectué sous air), a été menée sur substrat Si et SLG. L'oxydation du molybdène en surface, mise en évidence par imagerie MEB et DRX, s'est révélée beaucoup plus importante sur substrat SLG. L'utilisation du substrat Si a donc été privilégiée. Une température de calcination, sous air à 400°C , des films d'oxydes de Cu-In a également été sélectionnée afin de limiter l'oxydation du Mo en surface tout en permettant l'élaboration des films d'oxydes de Cu-In.

Des films d'oxydes de Cu-In, constitués d'une ou plusieurs couches à partir du sol de DEA, ont ainsi été réalisés sans fissuration sur le contact ohmique en Mo. Cependant, une délamination des films constitués de plusieurs couches intervient lors de l'étape de sulfuration. Seuls les films de CuInS_2 constitués d'un seul dépôt de sol ont préservés leur adhérence. L'étude de l'interface CuInS_2/Mo par micro-EDX a montré que la faible adhérence des films de CuInS_2 sur Mo était due à une zone poreuse composée des divers éléments Cu, In, S, Mo, et O. L'interdiffusion des éléments à cette interface est provoquée au niveau de la couche d'oxydes de Mo formée au cours du traitement thermique de calcination à 400°C .

Afin de pouvoir remédier à ce problème d'adhérence, nous avons choisi de déposer une fine couche (50 nm) de TiN sur le film de Mo. La réalisation d'un film de CuInS_2 constitué de 4 couches, sans fissuration ni délamination du film, a montré avec succès le rôle de la couche d'accroche en TiN. Cependant, l'analyse par micro-EDX de l'interface a révélé une oxydation de la couche de TiN formant à présent une couche de TiO_x . Cette couche de TiO_x peut s'avérer problématique si celle-ci était un isolant électrique. Des mesures électriques de la couche d'oxydes de Ti sont donc à prévoir. Et, bien que l'interface soit composée de TiO_x , celle-ci reste une barrière de diffusion efficace préservant ainsi le film de Mo de l'oxydation. Cette étude est à notre connaissance la première effectuée sur l'interface entre des films de CuInS_2 élaborés par voie sol-gel sur le contact métallique en Mo. Elle pose les bases technologiques pour la fabrication de photopiles solaires à base de matériaux CuInS_2 synthétisés par voie sol-gel.

V.6 Bibliographie

- [1] P.M.P Salomé, J. Malaquias, P.A. Fernandes, A.F. da Cunha, “Mo bilayer for thin film photovoltaics revisited”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, **2010**, 345501
- [2] K. Orgassa, H.W. Schock, J.H. Werner, “Alternative back contact materials for thin film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells”, *Thin Solid Films* 431-432, **2003**, 387
- [3] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. De Hart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, “19.9% efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cells with 81.2% fill factor”, *Prog. Photovoltaics* 16, **2009**, 235
- [4] J. Sandino, E. Romero, J.S. Oyola, G. Gordillo, H. Lichte, “Study of the $\text{Mo}/\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ system by TEM”, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 95, **2011**, 2006
- [5] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kaelin, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, M. Dobeli, “Formation and characterization of MoSe_2 for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ based solar cells”, *Thin Solid Films* 480-481, **2005**, 433
- [6] T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo, A. Kunioka, “Effects of Sodium on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Based Thin Films and Solar Cells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, **1997**, 732
- [7] J. Hedström, H. Ohlsén, M. Bodegård, A. Kylner, L. Stolt, “ $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells with improved performance”, *Proc. 23rd IEEE PVSC*, Louisville, **1993**, 364
- [8] J.H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, P.K. Predecki, “Sputtered molybdenum bilayer contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells”, *Thin Solid Films* 260, **1995**, 26
- [9] V. Lingwal, N.S. Panwar, “Scanning magnetron-sputtered TiN coating as diffusion barrier for silicon devices”, *J. Appl. Phys.* 97, **2005**, 104902
- [10] S.Y. Guo, W.N. Shafarman, A.E. Delahoy, “TiN and $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ thin film preparation using hollow cathode sputtering with application to solar cells”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24, **2006**, 1524
- [11] S. Mahieu, W.P. Leroy, K. Van Aeken, M. Wolter, J. Colaux, S. Lucas, G. Abadias, P. Matthys, D. Depla, “Sputter deposited transition metal nitrides as back electrode for CIGS solar cells”, *Sol. Energy* 85, **2011**, 538

Conclusion Générale et Perspectives



Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont porté sur le développement par voie sol-gel de films minces de matériaux photo-absorbants, à structure chalcopyrite : CuInS_2 et $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et à structure k esterite : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. L'étude de leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques a également été menée. L'objectif principal était de montrer l'efficacité de la méthode sol-gel pour la réalisation   bas coût de films minces semi-conducteurs : chalcopyrites et k esterites. La réalisation d'une cellule photovolta ique, répondant aux exigences demandées pour la production d'électricité au sein de micro-capteurs communicants, est envisagée   plus long terme.

Une étude bibliographique a tout d'abord permis de justifier le choix de la filiere des cellules solaires en films minces ainsi que les matériaux utilisés. Un  tat de l'art des techniques de synthèse   bas coût nous a conduit   privilégier la synthèse par voie sol-gel. En effet, la méthode sol-gel, bien que peu développée dans le domaine du photovolta ique, est utilisée dans de nombreux domaines d'applications pour l'élaboration de matériaux en couches minces. Cette méthode polyvalente reste donc très attractive pour la formation de films minces de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Les diverses étapes de synthèse de ces matériaux ont été développées en trois chapitres distincts : (1) la synthèse des sols contenant les métaux, (2) le dépôt sur substrat (Si ou SLG) de ces sols par "spin-coating" suivi d'une calcination afin de former des films minces d'oxydes, (3) la sulfuration des films d'oxydes conduisant   la formation de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, ou $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ suivant le type de sols utilisés.

La synthèse des sols de Cu-In, Cu-In-Ga et Cu-Zn-Sn a été adaptée   partir de modes opératoires décrits dans la littérature. L'étude de l'influence de la nature de l'agent complexant : monoéthanolamine (MEA), diéthanolamine (DEA), ou triéthanolamine (TEA), a permis la synthèse de sols homogènes de Cu-In. Nous avons montré que l'emploi de la MEA permet de contrôler le taux de substitution de l'indium par le gallium dans les sols. Les sols de Cu-Zn-Sn ont  t s synthétisés   l'aide de la MEA et d'un liant original : la Trizma.

La viscosité des sols a ensuite été évaluée par viscosimétrie. Nous avons notamment montré que les sols restent stables dans le temps   l'échelle de plusieurs mois. Des tests de condensation des sols et de dilution (dans l'éthanol) ont révélé que la viscosité des sols pouvait facilement être adaptée afin d'optimiser les paramètres de dépôt des films minces. La dégradation thermique des sols a été étudiée par Analyse Thermo-Gravimétrique et Analyse

Thermo-Différentielle (ATG-ATD) dans le but de déterminer les températures de calcination optimales. La caractérisation des différents sols a également été menée par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR). Des analyses plus approfondies par Spectroscopie de Masse (SM) mais également par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pourraient être envisagées afin d'étudier la structure des sols synthétisés en fonction des divers liants utilisés.

Les sols ont ensuite été déposés par "spin-coating" sur des substrats de silicium et de verre sodocalcique (SLG). Les paramètres de dépôt (temps et vitesse de rotation) ainsi que le traitement thermique de fixation sur plaque chauffante (effectuée à 150°C puis 250°C) ont été optimisés afin de produire des films sans défauts ni fissures. A l'exception des sols de Cu-In à base de TEA, tous les sols ont été déposés avec succès et ont ainsi permis de réaliser des films d'oxydes. Un traitement thermique de calcination sous air a finalement été appliqué après chaque dépôt afin de former un film d'oxydes stable et permettant la réalisation de plusieurs dépôts sans délamination du film. La température de calcination a été fixée à 400°C en accord avec les analyses thermiques ATG-ATD décrites précédemment. Cette température a également été choisie dans le but de limiter la cristallisation d'oxyde d'indium confirmée par les analyses de Diffraction des Rayons X (DRX). Le nombre de dépôts a donc été adapté afin d'augmenter l'épaisseur des films. Les films d'oxydes réalisés à partir du sol de Cu-In à base de DEA possèdent une épaisseur finale comprise entre 950 et 1700 nm. Une épaisseur minimale des films, de l'ordre de 1 µm, est souhaitée afin de permettre une photo-absorption efficace par les composés formés. Cependant, il apparaît difficile d'obtenir des films aussi épais et sans fissuration à l'aide des sols de MEA. Les films formés à partir des sols de MEA, ou de Trizma, ont une épaisseur finale comprise entre 600 nm et 700 nm. Des optimisations plus approfondies des paramètres de dépôt sont envisageables afin de palier à ce problème. Par exemple, les traitements thermiques de fixation sur plaques chauffantes pourraient être effectués à des températures supérieures à 300°C dans le but d'éviter les calcinations successives à 400°C et ainsi réduire le nombre de traitements thermiques.

Des analyses de l'état de surface et de la section transverse des films d'oxydes ont ensuite été réalisées par Microscopie à Force Atomique (AFM), et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La plupart des films d'oxydes de Cu-In, Cu-In-Ga et Cu-Zn-Sn apparaissent denses, homogènes en épaisseur, et de faible rugosité ; à l'exception des films d'oxydes de Cu-In à base de MEA, où des agrégats de CuO apparaissent en surface sous la

forme de demi-sphères. Ces agrégats ont été mis en évidence par micro-analyse élémentaire (micro-EDX) à l'aide d'un Microscope Electronique à Transmission (MET).

La réalisation de films minces de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ à partir des films d'oxydes a été effectuée par évaporation de soufre. La synthèse de CuInS_2 a été développée dans un premier temps à l'aide de films d'oxydes formés à partir de DEA. Le procédé de sulfuration, fixé à 500°C pendant 30 min, fut étudié en fonction de l'atmosphère apportée par le gaz porteur des vapeurs de soufre : neutre (Ar) ou réductrice (Ar/3% H_2), ainsi qu'en fonction de l'épaisseur des films (reliée au nombre de dépôt). L'ensemble des films sulfurés a tout d'abord été analysé par DRX. La phase chalcopyrite attendue de CuInS_2 a été mise en évidence. Bien qu'une faible proportion d' In_2O_3 (issu des films d'oxydes) ait été observée dans le cas des films sulfurés sous Ar, aucune phase secondaire non désirée (comme les sulfures de cuivre, Cu_xS) n'a été observée. Les analyses élémentaires, effectuées par EDX, ont confirmées une bonne stœchiométrie des films avec des rapports atomiques "Cu/In" et "S/(Cu+In)" compris entre 0.96 et 1.02. Des analyses par spectroscopie UV-VIS-nIR nous ont ensuite permis de déterminer un coefficient d'absorption α supérieur à 3.10^4 cm^{-1} (entre 400 et 800 nm) ainsi qu'un gap optique compris entre 1.46 et 1.47 eV. Ces propriétés optiques attestent d'une absorption efficace du rayonnement solaire dans le domaine du visible. La caractérisation électrique des films de CuInS_2 a finalement été menée sur substrat SLG à l'aide d'un banc de mesure par Effet Hall. Un procédé de réalisation de trèfles a permis la réalisation de ces mesures. Tous les films sulfurés sous Ar/3% H_2 se sont avérés être résistifs. Seuls les films sulfurés sous argon et constitués d'au moins 4 couches présentent de bonnes propriétés électriques : une résistivité comprise entre 40 et 130 $\Omega\cdot\text{cm}$, une mobilité comprise entre 2 et 12 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, et un nombre de porteur d'environ $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. L'analyse morphologique des films (réalisée par MEB) ainsi que la détermination de la taille des cristallites (effectuée par DRX) nous ont permis de corrélérer les propriétés électriques des films à la taille de grains en surface.

L'étude de la sulfuration des films s'est ensuite poursuivie avec les films de CuInS_2 et $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ formés à partir des sols de MEA. Les films de CuInS_2 formés à partir des sols de MEA ont la même structure cristalline, la même morphologie et les mêmes propriétés optiques que les films formés à partir des sols de DEA suivant des paramètres de sulfuration identiques (fixés à 500°C pendant 30 min, et sous Ar ou sous Ar/3% H_2). L'insertion de gallium dans les sols a été étudiée pour un taux de gallium "x" compris entre 0.1 et 0.4.

L'analyse par DRX de ces films a été menée par affinement des paramètres de maille "a" et "c". Leur évolution linéaire en fonction de "x" justifie la bonne incorporation du gallium au sein de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$. La modulation de la valeur du gap a été réalisée par l'ajout de gallium dans les films ; le gap passant de 1.47 eV pour $x = 0.1$ à 1.63 eV pour $x = 0.4$. Les propriétés électriques des films de CuInS_2 et $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ formés à partir de MEA n'ont pas pu être mesurées car les films étaient tous isolants. En effet, ces films possèdent une épaisseur trop faible, ce qui limite la croissance des grains. La réalisation de films d'oxydes plus épais est à envisager afin d'obtenir des films conducteurs.

Parallèlement aux composés chalcopyrites, nous avons développé la synthèse de films de k sterites. La sulfuration des films minces d'oxydes de Cu-Zn-Sn a  t e r ealis e   500 C et 550 C pendant 1h sous $\text{Ar}/3\%\text{H}_2$. L'analyse par DRX des films sulfurées a permis dans un premier temps d'identifier la phase cristalline kèsterite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ souhaitée. L'analyse EDX des films sulfurées a ensuite confirmée la bonne stoechiométrie de ces films possédants des rapports atomiques $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ et $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$ compris entre 0.93 et 1.14. Une étude de la taille des cristallites (effectuée par DRX) ainsi que de la taille des grains en surface (r ealis e par MEB) a notamment montr e une croissance des cristallites et des grains plus importante dans le cas de l'utilisation de la Trizma comme liant par rapport   l'utilisation de la MEA. Les propriétées optiques et électriques des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont  t e d etermin es en dernier lieu. L'ensemble des films possèdent un gap optique de 1.6 eV et un coefficient d'absorption supérieur   1.10^4 cm^{-1} (entre 400 et 800 nm). Ces valeurs attestent d'une absorption efficace dans le domaine du visible. Leur r esistivit  : entre 0.3 et 2 $\Omega\cdot\text{cm}$; leur mobilité : entre 10 et 60 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; ainsi que leur concentration de porteurs : entre 1.10^{17} et 2.10^{18} justifient leurs bonnes propriétées électriques. Les r esistivit s les plus faibles ainsi que les mobilités les plus élevées sont   attribuer aux films constitués   partir de Trizma, ce qui peut être mis en relation avec une taille de grain plus importante.

La synthèse sol-gel a ainsi permis la formation de films cristallisés de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ possédant de bonnes propriétées optiques. Elle a notamment permis une incorporation efficace et contrôlée du gallium dans les films de CuInS_2 . De plus, l'étude des paramètres de sulfuration des films de CuInS_2 et de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, nous a permis de d egager les conditions expérimentales, qui conviennent   notre cahier des charges, et permettant ainsi de former des films minces semi-conducteurs (de type P), photo-absorbants, et d'épaisseurs contrôlées.

Plusieurs niveaux d'optimisation restent tout de même à prévoir concernant le procédé de sulfuration. Certains paramètres comme la masse de soufre introduite dans le four, ou encore le débit du gaz porteur, sont à étudier. Un procédé utilisant une atmosphère contenant un gaz dilué de H₂S dans l'argon peut également être envisagé, ce qui permettrait un meilleur contrôle du temps de sulfuration ainsi que de la température de début de sulfuration. Ces différents tests pourraient permettre de mieux comprendre le mécanisme de sulfuration et peut-être d'améliorer les propriétés électriques des films de CuInS₂ et CuIn_{1-x}Ga_xS₂ produits à l'aide de MEA, trop résistifs pour être utilisés dans une cellule photovoltaïque.

L'élaboration de films minces de CuInS₂ sur le contact ohmique arrière, en molybdène (Mo), a également été étudiée dans le but de réaliser la première étape de fabrication d'une cellule solaire à base de CuInS₂. Des traitements thermiques de recuit sous air du film de Mo ont tout d'abord été effectués afin de mettre en évidence (à l'aide des analyses DRX et imageries MEB) les problèmes dus à l'oxydation du molybdène en surface. Cette oxydation s'est avérée beaucoup plus importante sur substrat SLG que sur substrat Si, ce qui a permis de sélectionner les substrats de Si pour cette étude. Nous avons montré que la température de calcination des films d'oxydes de Cu-In de 400°C est un bon compromis permettant de limiter l'oxydation du molybdène. Des films d'oxydes de Cu-In, constitués d'une couche ou de trois couches à partir du sol à base de DEA ont ainsi été réalisés sans fissuration sur film de Mo et substrat de Si. Cependant, la sulfuration des films constitués de plusieurs couches a donné lieu à une délamination des films. Une étude de l'interface CuInS₂/Mo réalisée par micro-EDX à l'aide d'un MET a montré que la perte d'adhérence était due à la formation d'une couche poreuse composée d'un mélange de Cu, In, S, Mo et O. La fine couche d'oxyde de Mo, présente en surface, a facilité l'inter-diffusion des éléments et par conséquent nuit à l'adhérence du film. Ce problème a finalement été résolu par le dépôt sur Mo d'une fine couche conductrice de nitrure de titane (TiN). Le TiN est un matériau connu pour ses bonnes propriétés de barrière de diffusion et de protection contre l'oxydation. La réalisation d'un film de CuInS₂ constitués de 4 couches, sans fissuration ni délamination du film, a montré avec succès le rôle de la couche d'accroche. L'analyse par micro-EDX a révélé un film de Mo non oxydé, cependant la couche initiale de TiN s'est oxydée en formant une couche de TiO_x. Des mesures électriques de la couche de TiO_x sont donc à envisager afin de démontrer ses propriétés conductrices ou isolantes. Cette étude préliminaire reste la première effectuée sur l'interface des films de CuInS₂ par voie sol-gel avec le contact métallique en Mo.



Annexes



Sommaire Annexes

Annexe 1. Protocole expérimental.....	p. 297
Annexe 2. Réactifs utilisés.....	p. 298
Annexe 3. Analyse élémentaire des sols de Cu-In-Ga.....	pp. 299-300
Annexe 4. Etude FTIR complémentaire.....	pp. 301-305
Annexe 5. Analyses thermiques complémentaires.....	pp. 306-309
Annexe 6. Réalisation et préparation des lames par FIB.....	p. 310
Annexe 7. Calcul du gap optique des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$.....	p. 311

Annexe 1

Protocole expérimental

Les précurseurs métalliques sont ajoutés dans un ballon monocol de 25 mL contenant l'éthanol, l'eau distillée et le complexant. Les sels métalliques et les complexants sont pour la plupart hygroscopiques ou sensibles à l'air et sont prélevés sous atmosphère inerte (Ar). Le mélange réactionnel est agité pendant 4 heures à 70°C, puis pendant 24 heures à 25°C. Une fois la réaction terminée, le sol obtenu (**figure 1**) est prélevé puis centrifugé à 2500 rpm pendant 5 min à 25°C. Les fines particules présentes dans le sol s'agglomèrent. Le sol est ensuite filtré (maillage inférieur à 0.2 μm). Un sol fluide et homogène est ainsi obtenu.



Figure 1 : Ballon monocol contenant un sol de Cu-In synthétisé à partir de DEA

Annexe 2

Réactifs utilisés

Précurseurs utilisés pour la synthèse de sols de Cu-In et Cu-In-Ga

symbole	nom	n°CAS	formule brute	masse molaire (g/mol)
Cu ac.	acétate de cuivre (II) monohydraté	6046-93-1	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	199,65
In ac.	acétate d'indium (III)	25114-58-3	$\text{In}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	291,95
Ga acac.	acétylacétonate de gallium (III)	14405-43-7	$\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	367,05

Précurseurs utilisés pour la synthèse de sols de Cu-Zn-Sn

symbole	nom	n°CAS	formule brute	masse molaire (g/mol)
Cu ac.	acétate de cuivre (II) monohydraté	6046-93-1	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	199,65
Zn ac.	acétate de zinc (II)	557-34-6	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	183,48
Sn ac.	acétate d'étain (II)	638-39-1	$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	236,8

Solvant et liants utilisés

symbole	nom	n°CAS	formule brute	masse molaire (g/mol)	densité à 25°C (g/mL)
EtOH	éthanol	64-17-5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	0,789
MEA	monoéthanolamine	141-43-5	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	61,08	1,012
DEA	diéthanolamine	111-42-2	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	105,14	1,097
TEA	triéthanolamine	102-71-6	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	149,19	1,124
Trizma	trishydroxyméthylaminométhane	77-86-1	$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	121,14	/

Annexe 3

Analyse élémentaire des sols de Cu-In-Ga

Les sols analysés par ICP sont numérotés de 1 à 9. Leurs rapports molaires initiaux en métaux ainsi que les liants utilisés sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

échantillon	complexant utilisé	rapport molaire initial		
		Cu	In	Ga
n°1	MEA	1	1	0
n°2	DEA	1	1	0
n°3	TEA	1	1	0
n°4	MEA	1	0,75	0,25
n°5	DEA	1	0,75	0,25
n°6	TEA	1	0,75	0,25
n°7	MEA	1	0,9	0,1
n°8	MEA	1	0,7	0,3
n°9	MEA	1	0,5	0,5

L'analyse élémentaire nous permet de déterminer la concentration massique analysée (en g/L). Les pourcentages massiques relatifs entre Cu, In, et Ga sont tout d'abord calculés à partir de ces concentrations :

échantillon	concentration massique analysée (g/L)			% massique relatif analysé		
	Cu	In	Ga	Cu	In	Ga
n°1	30,8	58,8	0,0	34,4	65,6	0,0
n°2	28,3	53,2	0,0	34,7	65,3	0,0
n°3	30,6	58,2	0,0	34,5	65,5	0,0
n°4	33,2	47,2	8,8	37,2	52,9	9,9
n°5	28,5	44,9	8,3	34,9	55,0	10,2
n°6	25,9	42,8	7,8	33,8	55,9	10,3
n°7	35,4	60,5	3,7	35,5	60,7	3,7
n°8	35,0	46,5	11,4	37,7	50,1	12,3
n°9	32,5	31,0	17	40,4	38,5	21,1

Afin de déterminer les rapports molaires analysés, il est nécessaire de convertir les pourcentages massiques relatifs en pourcentages molaires relatifs. Les pourcentages massiques et molaires sont définis par leur relation respective (1) et (2) ci-dessous en considérant « X » l'élément donné, « n_{tot} » la quantité totale de matière (en mol) et « m_{tot} » la masse totale (en g) :

$$(1) \%m_X = \frac{m_X}{m_{tot}} \qquad (2) \%n_X = \frac{n_X}{n_{tot}}$$

Soit $n = m/M$, avec « M » la masse molaire (en g/mol) on obtient alors la relation (3) :

$$(3) \%n_X = \%m_X \cdot \frac{M_{tot}}{M_X}$$

Les grandeurs $\% m_X$ et M_X étant connues, il reste donc à déterminer M_{tot} . Soit $n_{tot} = m_{tot}/M_{tot} = n_{Cu} + n_{In} + n_{Ga}$; $m_{tot} = m_{Cu} + m_{In} + m_{Ga}$ et $M_{tot} = M_{Cu} + M_{In} + M_{Ga}$; en remplaçant les termes, on obtient la relation (4) représentant M_{tot} en fonction des pourcentages massiques et des masses molaires par élément :

$$(4) M_{tot} = \frac{\%m_{Cu} + \%m_{In} + \%m_{Ga}}{\%m_{Cu}/M_{Cu} + \%m_{In}/M_{In} + \%m_{Ga}/M_{Ga}}$$

Le calcul de M_{tot} permet alors de déterminer les pourcentages molaires relatifs ainsi que les rapports molaires indiqués dans le tableau ci-dessous.

échantillon	%mol relatif analysé			rapport molaire analysé		
	Cu	In	Ga	Cu	In	Ga
n1	48,63	51,37	0,00	0,97	1,03	0,00
n2	48,99	51,01	0,00	0,98	1,02	0,00
n3	48,74	51,26	0,00	0,97	1,03	0,00
n4	49,29	38,78	11,93	0,99	0,78	0,24
n5	46,79	40,79	12,42	0,94	0,82	0,25
n6	45,65	41,74	12,61	0,91	0,83	0,25
n7	49,00	46,34	4,67	0,98	0,93	0,09
n8	49,21	36,18	14,61	0,98	0,72	0,29
n9	49,89	26,33	23,78	1,00	0,53	0,48

Connaissant les masses initiales des précurseurs, et les pourcentages molaires analysés, on peut alors déterminer les masses de précurseurs analysées. Les valeurs de masses prélevées et analysées, ainsi que leurs écarts sont réunies dans le tableau ci-dessous.

éch	masse prélevée (mg)			masse (mg) analysée			m analysée - m prélevée (mg)		
	Cu ac	In ac	Ga acac	Cu ac	In ac	Ga acac	Cu ac	In ac	Ga acac
n1	277,1	405,2	0,0	269,7	416,6	0,0	-7,4	11,4	0,0
n2	277,1	405,2	0,0	271,7	413,7	0,0	-5,4	8,4	0,0
n3	277,1	405,2	0,0	270,3	415,7	0,0	-6,8	10,5	0,0
n4	277,1	303,9	127,4	273,3	314,5	121,7	-3,8	10,5	-5,7
n5	277,1	303,9	127,4	259,5	330,8	126,6	-17,6	26,9	-0,8
n6	277,1	303,9	127,4	253,1	338,5	128,6	-24,0	34,6	1,2
n7	277,1	364,6	51,0	271,7	375,8	47,6	-5,4	11,1	-3,4
n8	277,1	283,5	152,7	272,9	293,4	148,9	-4,2	9,9	-3,7
n9	277,1	202,6	254,7	276,7	213,6	242,5	-0,4	10,9	-12,3

Annexe 4

Etude FTIR complémentaire

Analyse FTIR du solvant et des complexants utilisés

Le spectre Infra-Rouge (IR) de l'éthanol est représenté à la **figure 1**. La large bande d'absorption à 3311 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la fonction alcool (O-H). La déformation de cette liaison dans le plan et hors du plan donne lieu respectivement à deux bandes larges à 1327 et 649 cm^{-1} . Les triplets situés entre 2971 et 2879 cm^{-1} et entre 1455 et 1378 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements alcanes (CH_x), élongations et déformations des liaisons (C-H). La signature spectrale de cet alcool primaire est surtout due aux deux bandes d'absorption à 1087 et 1045 cm^{-1} associées à l'élongation de la liaison (C-O). La différence entre l'éthanol anhydre et le mélange éthanol/eau utilisé comme solvant n'est pas visible du fait du recouvrement des bandes de ces deux molécules.

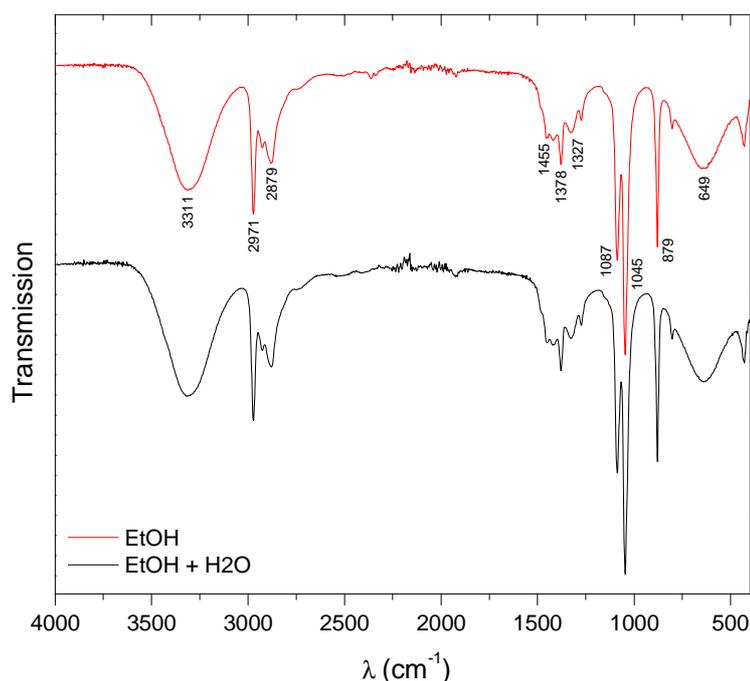


Figure 1 : Spectres IR de l'éthanol et du mélange éthanol-eau

La **figure 2** représente les spectres IR des liants aminés MEA, DEA, et TEA. L'amine primaire MEA est caractérisée par l'élongation de la liaison (N-H) qui donne deux bandes à 3351 et 3283 cm^{-1} ainsi que les déformations de liaisons (NH_2) correspondants aux bandes à

1595 cm^{-1} et au doublet à 949 et 865 cm^{-1} . L'amine secondaire DEA est caractérisée également par une bande caractéristique de l'élongation de sa liaison (N-H) à 3289 cm^{-1} . La déformation (N-H) se traduit par une faible bande vers 860 cm^{-1} . L'amine tertiaire TEA ne possédant pas de liaisons (N-H), aucune bande vers 3300 cm^{-1} n'est observée. D'une manière plus générale, ces amines sont constituées d'une bande large vers 3200 cm^{-1} caractéristique de l'élongation d'une ou plusieurs fonctions alcools (O-H) ainsi que d'un doublet vers 1050 cm^{-1} dû à l'élongation de la liaison (C-O) des alcools primaires. Ce doublet apparaît pour la MEA à 1076 et 1031 cm^{-1} et pour la TEA à 1066 et 1029 cm^{-1} . Dans le cas de la DEA, une seule bande apparaît à 1049 cm^{-1} . Enfin, les bandes comprises entre 2800 et 2950 cm^{-1} sont attribuées aux élongations des groupements CH_2 , et les bandes comprises entre 1100 et 1450 cm^{-1} caractérisent les déformations de liaisons (C-H). L'élongation de la liaison (C-N) apparaît également dans ce domaine spectral entre 1100 et 1400 cm^{-1} et peut difficilement être dissociée des bandes caractéristiques de (C-O) et (C-H) présentes dans ce domaine de nombre d'ondes.

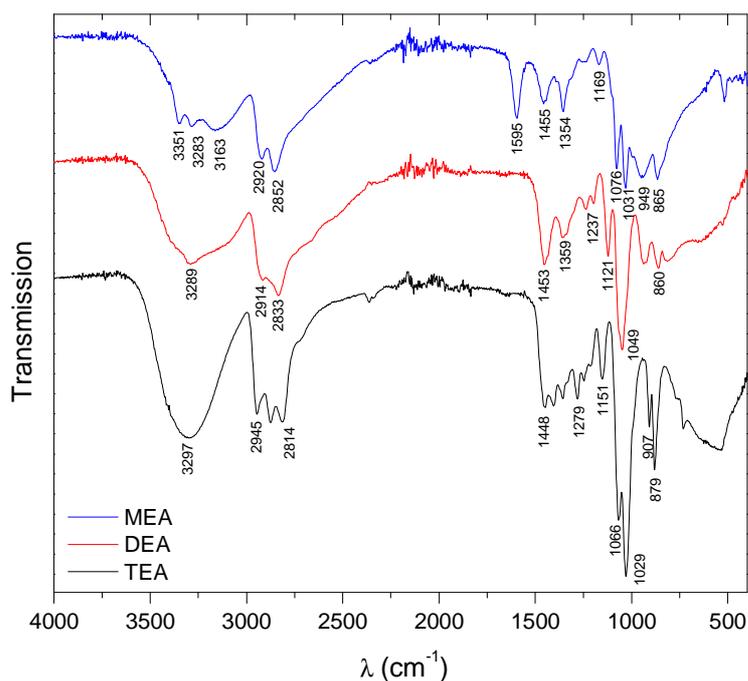


Figure 2 : Spectres IR des complexants MEA, DEA et TEA

La signature spectrale de la Trizma (Tz), utilisée lors de la synthèse des sols de Cu-Zn-Sn, est représentée à la **figure 3**. On retrouve tout d'abord les bandes caractéristiques de l'amine primaire, c'est-à-dire l'élongation de la liaison (N-H) avec un doublet à 3345 et 3286 cm^{-1} ainsi que les bandes dues à la déformation de (NH_2) à 1585, 870 et 787 cm^{-1} . L'élongation de la liaison (C-O) caractéristique des alcools primaires est toujours présente

avec le doublet à 1033 et 1017 cm^{-1} . De même, l'élongation de la fonction alcool (O-H) apparaît avec une bande large à 3176 cm^{-1} . L'élongation des liaisons (C-H) est également observable à 2938 et 2873 cm^{-1} . Cependant, du fait de sa structure légèrement plus complexe que la MEA, les bandes dues aux déformations des liaisons (C-H) comprises entre 1100 et 1400 cm^{-1} et inférieures à 1000 cm^{-1} sont nombreuses et difficiles à dissocier. Le spectre IR de l'eau distillée y est également représenté. On peut y observer une bande large à 3248 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la liaison (O-H), les déformations de cette liaison sont représentées par une bande à 1637 cm^{-1} ainsi qu'une bande large à 557 cm^{-1} . Le dernier spectre est celui de la solution aqueuse saturée en Trizma utilisée pour former les sols de Cu-Zn-Sn.

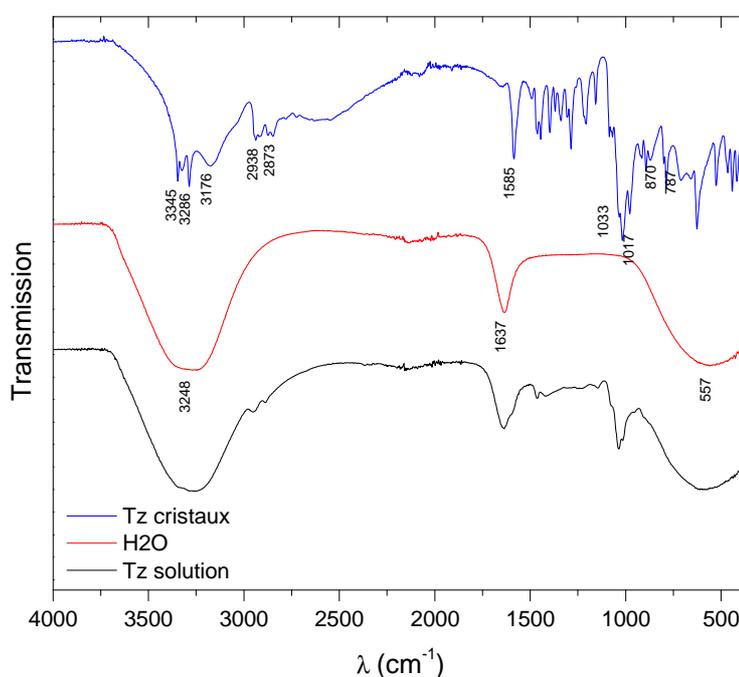


Figure 3 : Spectres IR de la Trizma solide, de l'eau et de la solution saturée en Trizma

Analyse FTIR des précurseurs utilisés

Les spectres IR des précurseurs utilisés pour former les sols de Cu-In et de Cu-In-Ga sont représentés à la **figure 4**. Les acétates sont caractérisés principalement par deux bandes vers 1600 et 1400 cm^{-1} représentant l'élongation de l'anion carboxylate (COO^-) asymétrique et symétrique. Pour l'acétate de cuivre, les pics sont à 1597 et 1419 cm^{-1} et pour l'acétate d'indium, les bandes sont à 1537 et 1416 cm^{-1} . Le doublet vers 1000 cm^{-1} correspond à la déformation de ce même groupement. Les bandes observées sont de 1049 et 1032 cm^{-1} pour le

cuivre et de 1056 et 1029 cm^{-1} pour l'indium. L'acétate de cuivre est monohydraté, ce qui explique l'apparition de pics vers 3300 cm^{-1} caractéristiques non seulement de l'élongation de la liaison (O-H) des molécules d'eau mais également des atomes d'hydrogène liés avec le groupement carboxylate (COO-H). L'acétylacétonate de gallium quant à lui, possède une signature spectrale légèrement différente. Les bandes observées à 1573 et 1519 cm^{-1} sont assignées à l'élongation de la double liaison (C=O). Les bandes à 1359 cm^{-1} et 930 cm^{-1} sont caractéristiques des déformations des liaisons (C-H), et les bandes à 1276 cm^{-1} et 1012 cm^{-1} sont caractéristiques de l'élongation des liaisons (C-O) et (C-C).

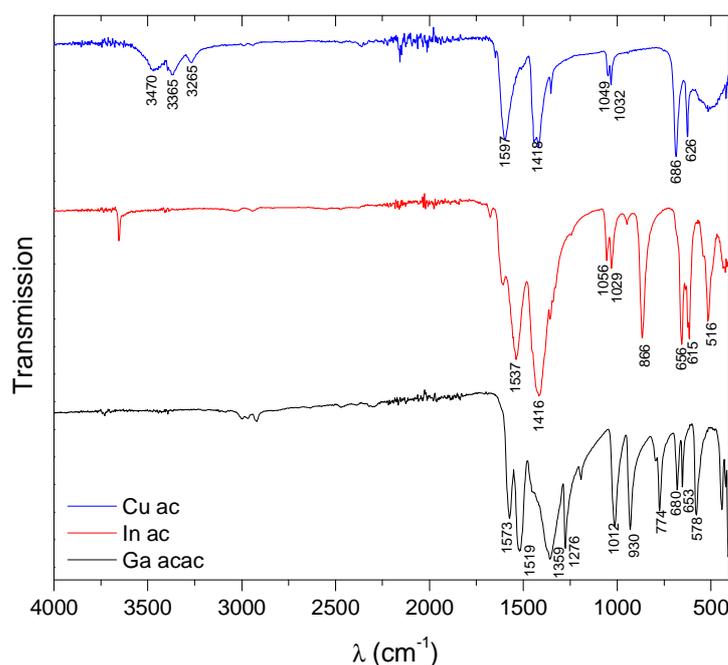


Figure 4 : Spectres IR de l'acétate de cuivre monohydraté, de l'acétate d'indium et de l'acétylacétonate de gallium

La **figure 5** représente les spectres IR des précurseurs d'acétates utilisés pour former les sols de Cu-Zn-Sn. Les acétates de zinc et d'étain sont caractérisés par les mêmes bandes d'absorption. Les élongations asymétriques et symétriques de (COO⁻) donnent des bandes à 1537 et 1444 cm^{-1} pour l'acétate de zinc et de 1514 et 1391 cm^{-1} pour l'acétate d'étain. Les déformations de ce groupement sont observables à 1032 et 954 cm^{-1} pour l'acétate de zinc et à 1016 et 931 cm^{-1} pour l'acétate d'étain. Le domaine spectral situé entre 700 et 500 cm^{-1} est réservé aux liaisons métal-oxygène (M-O), les bandes comprises dans cet intervalle sont donc caractéristiques de chaque élément et pourraient être associés à un élément précis bien que leur détermination reste assez ambiguë.

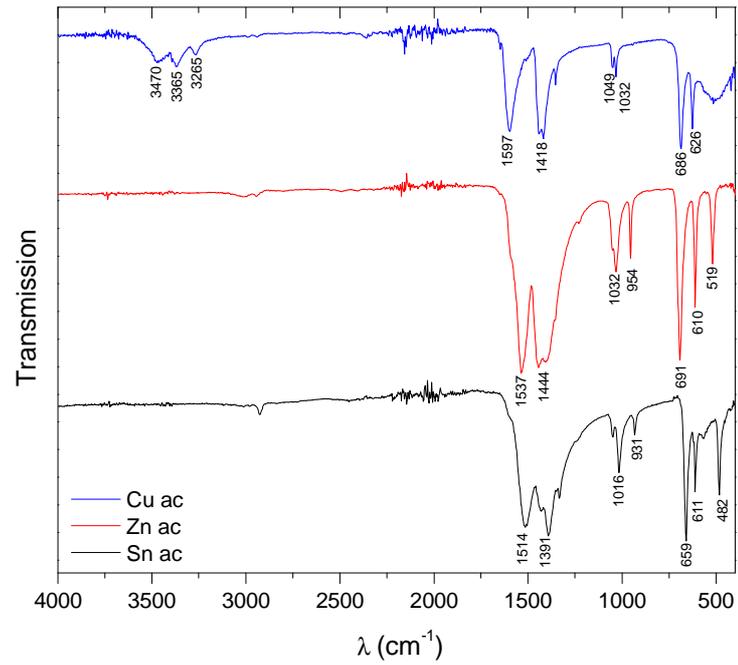


Figure 5 : Spectres IR de l'acétate de cuivre monohydraté, de l'acétate de zinc et de l'acétate d'étain

Les spectres analysés dans cette partie, constituent une base solide pour l'analyse structurale des sols par spectroscopie IR.

Annexe 5

Analyses thermiques complémentaires

Les données de références sur les points de fusion et d'ébullition des composés (précurseurs et complexants) sont indiquées par le fournisseur Sigma-Aldrich.

Analyse thermique des précurseurs

Les **figures 1 a., b., et c.**, représentent les analyses de l'acétate de cuivre monohydraté, de l'acétate d'indium, et de l'acétylacétonate de gallium : précurseurs des sols de Cu-In et Cu-In-Ga. La décomposition de l'acétate de cuivre monohydraté à la **figure 1 a.** s'effectue en deux paliers. On observe une première perte de masse de 9% à partir de 100°C et jusqu'à 150°C, correspondant à la déshydratation de l'acétate de cuivre. Parallèlement, l'analyse ATD montre un pic endothermique, centré à 138°C, qui concorde avec la fusion de ce composé (annoncée dans les tables à 119°C). Une seconde perte de masse de 58%, entre 200°C et 300°C, correspond à la perte de l'ion acétate sous forme de CO₂ et H₂O. Cette perte de masse est accompagnée, d'après l'analyse ATD, d'une forte réaction exothermique (dont le pic est centré à 294°C) attribuable à la formation de l'oxyde de cuivre CuO.

L'analyse thermique de l'acétate d'indium, représentée à la **figure 1 b.**, montre une perte de masse de 50% entre 200°C et 330°C. Cette perte de masse est tout d'abord accompagnée d'un pic endothermique, relevé par l'ATD, centré à 237°C et caractéristique de la fusion de l'acétate. Dans les tables, le point de fusion de l'acétate d'indium est donné à 270°C avec décomposition. Ces valeurs sont en bonne adéquation avec l'analyse bien que la décomposition ait eue lieu à une température plus faible. L'ATD révèle également un pic exothermique, centré à 315°C, caractéristique de la formation d'oxyde d'indium In₂O₃. Concernant l'analyse de l'acétylacétonate de gallium, représentée à la **figure 1 c.**, une perte de masse d'environ 90% s'effectue entre 150°C et 280°C. Cette perte de masse est accompagnée d'une réaction endothermique, mise en évidence par ATD avec un pic centré à 199°C. Cette donnée est en accord avec le point de fusion du produit, annoncé avec une décomposition de l'acétylacétonate, entre 196°C et 198°C. Une légère réaction exothermique est visible à 279°C et montre la formation d'oxyde de gallium Ga₂O₃.

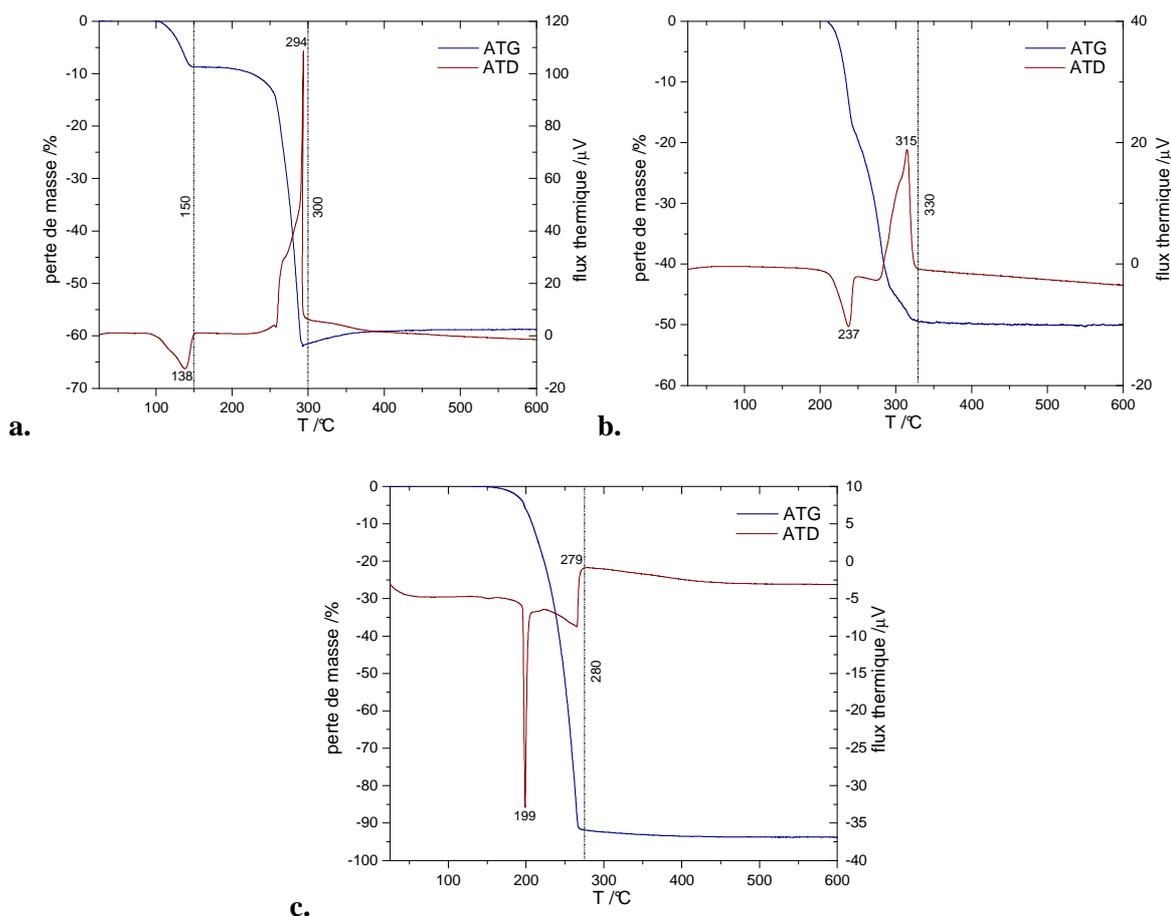


Figure 1 : Analyse ATG-ATD des précurseurs **a.** acétate de cuivre monohydraté, **b.** acétate d'indium, **c.** acétylacétonate de gallium

Les analyses thermiques des acétates de zinc et d'étain utilisés dans la synthèse des sols de Cu-Zn-Sn sont représentées aux **figures 2 a.**, et **b.**. L'analyse thermique de l'acétate de zinc est caractérisée par une perte de masse d'environ 70% entre 200°C et 350°C. Celle-ci est accompagnée d'un pic endothermique, centré à 250°C associée au point de fusion du composé (donné à 240°C dans les tables). Un pic exothermique, centré à 334°C, montre la formation d'oxyde de zinc ZnO. En ce qui concerne l'acétate d'étain, son comportement en température est légèrement différent. On observe deux principales pertes de masse, la première d'environ 20%, s'effectue entre 50°C et 170°C, et s'accompagne d'une très faible perturbation du flux thermique. La deuxième perte de masse, d'environ 10%, s'effectue entre 170°C et 350°C. Elle est associée à deux pics exothermiques à 295°C et 334°C. Son point de fusion, donné à 180°C, se situe au milieu de cette décomposition.

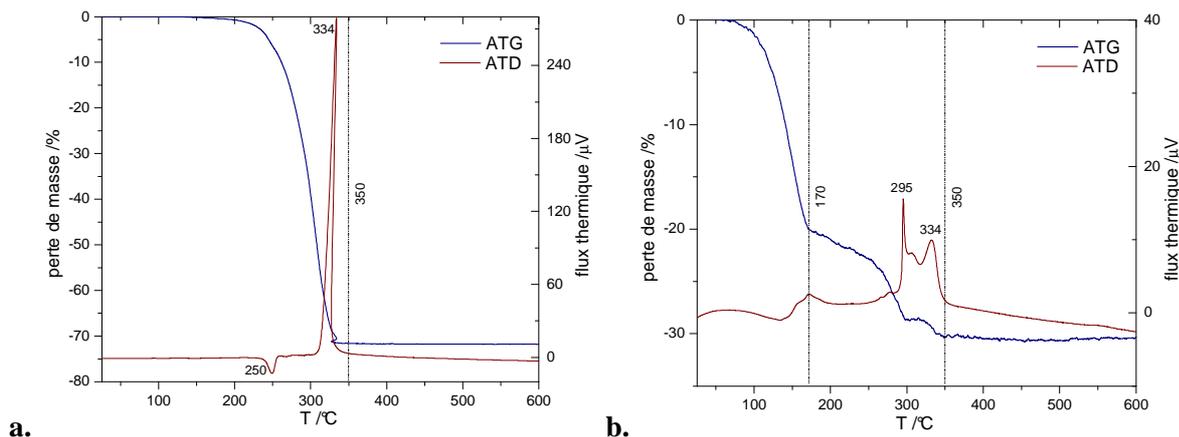


Figure 2 : Analyse ATG-ATD des précurseurs **a.** acétate de zinc, **b.** acétate d'étain

Analyse thermique des complexants

Les figures 3 **a.**, **b.**, **c.**, et **d.** représentent les analyses thermiques des complexants utilisés MEA, DEA, TEA et Trizma.

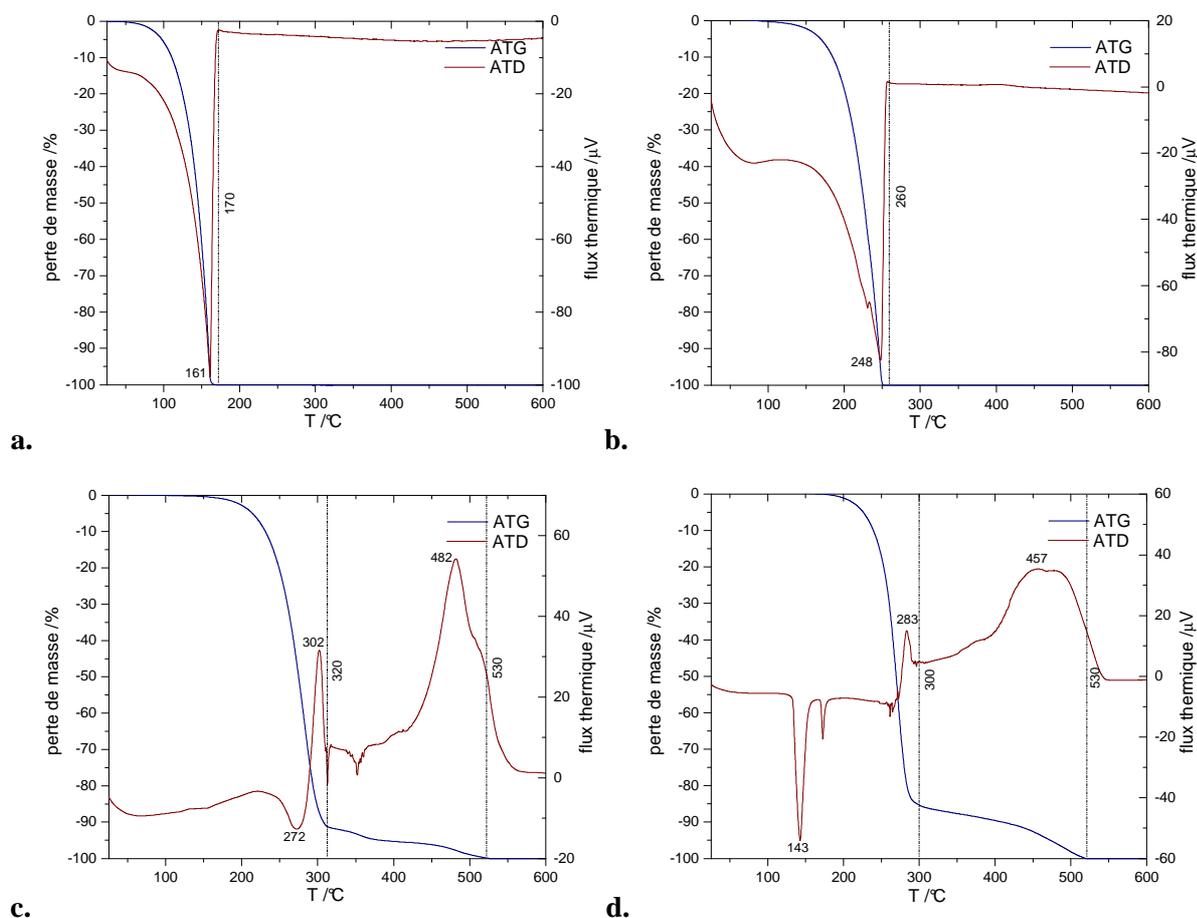


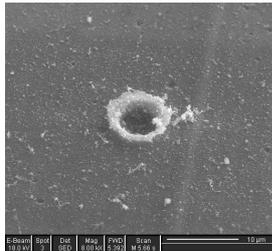
Figure 3 : Analyse ATG-ATD des complexants **a.** MEA, **b.** DEA, **c.** TEA, **d.** Trizma

La décomposition thermique de la MEA à la **figure 3 a.** est sensiblement identique à celle de la DEA, présentée sur la **figure 3 b.**, leurs pertes de masse s'effectuent en un seul palier, et sont caractérisées par un pic endothermique d'intensité élevée et centré sur 161°C et sur 248°C. Leur changement d'état se termine à 170°C et 260°C, ce qui est caractéristique de leur point d'ébullition donné à 170°C et 268°C (MEA et DEA). Les complexants TEA et Trizma montrent un comportement différent. Leurs décompositions thermiques, présentées sur les **figures 3 c.**, et **d.**, s'effectuent en deux étapes. Une perte de masse d'environ 90%, débute à 200°C, et se termine à 320°C pour la TEA et à 300°C pour la Trizma. La décomposition thermique de ces composants n'est totale qu'à partir de 530°C. Les pics endothermiques et exothermiques observées restent difficiles à interpréter. Le point d'ébullition de la TEA, donné à 335°C, et le point de fusion de la Trizma, donné à 170°C, sont également difficiles à situer.

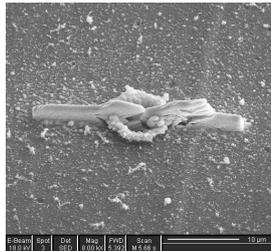
Les études des comportements thermiques des précurseurs et des complexants ont été établies, dans le but de mieux comprendre la décomposition thermique des différents sols utilisés.

Réalisation et préparation des lames par FIB

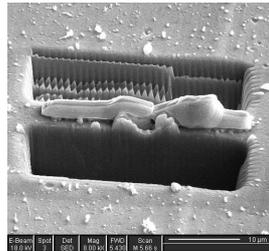
Transfert In-situ



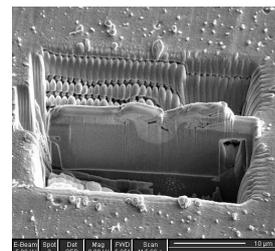
étape 1 :
localisation de la zone
d'intérêt



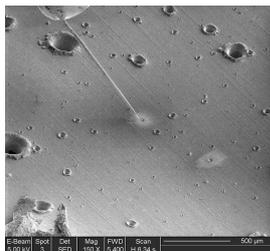
étape 2 :
dépôt d'une couche de
protection



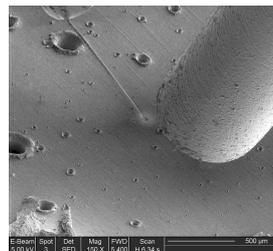
étape 3 :
gravure grossière -
courant fort



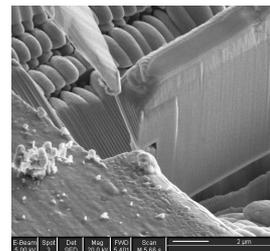
étape 4 :
pré-découpe de la
lame



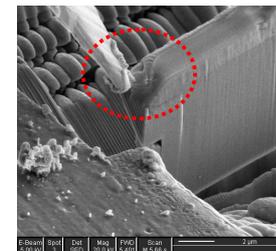
étape 5 :
Approche du micro-
manipulateur



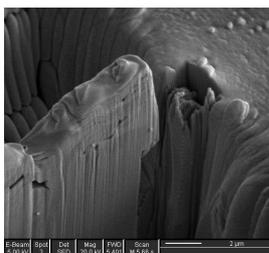
étape 6 :
Insertion canule
d'injection de gaz



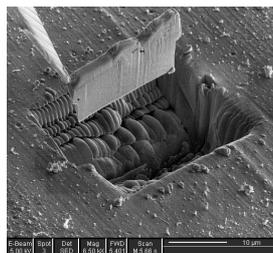
étape 7 :
contact pointe - lame



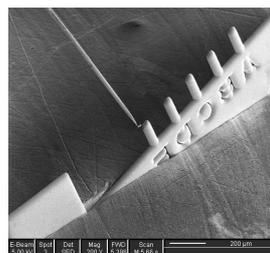
étape 8 :
dépôt de platine entre
la pointe et la lame



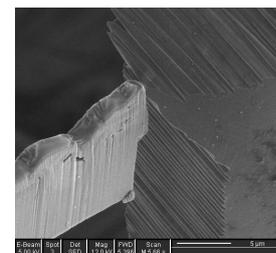
étape 9 :
désolidarisation
Lame - échantillon



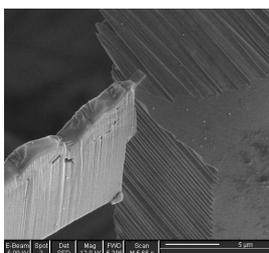
étape 10 :
extraction de la lame



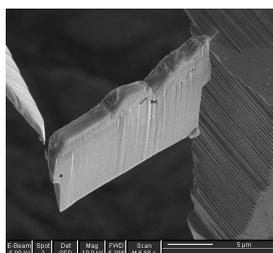
étape 11 :
transfert de la lame vers
la grille TEM



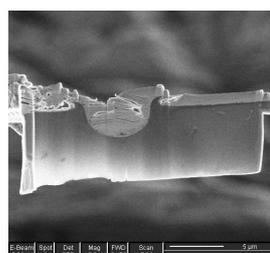
étape 12 :
contact lame - grille TEM



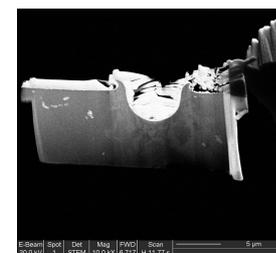
étape 13 :
dépôt de platine entre
la lame et la grille



étape 14 :
désolidarisation lame -
pointe



étape 15 :
Amincissement jusqu'à la
transparence électronique



étape 16 :
Image en transmission
(détecteur STEM)

Annexe 7

Calcul du gap optique des films de $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$

régression linéaire (partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$), $y = ax + b$				
taux de substitution en Ga (x)	a (pente)	b (ordonnée à l'origine)	indice R ²	x : gap (eV), (y = 0)
0,10	128,93	189,78	0,9931	1,472
	113,10	166,73	0,9921	1,474
	129,31	190,58	0,9933	1,474
0,15	163,08	242,00	0,9990	1,484
	159,36	236,49	0,9991	1,484
	148,32	220,20	0,9991	1,485
0,20	100,35	150,11	0,9857	1,496
	90,775	135,29	0,9919	1,490
	95,735	143,08	0,9970	1,495
0,25	94,836	144,44	0,9949	1,523
	100,98	153,24	0,9990	1,518
	96,279	146,64	0,9953	1,523
0,30	59,290	93,515	0,9944	1,577
	56,152	88,167	0,9943	1,570
	64,879	101,80	0,9961	1,569
0,35	62,309	100,18	0,9982	1,608
	61,090	98,547	0,9978	1,613
	56,768	91,715	0,9970	1,616
0,40	83,258	135,63	0,9922	1,629
	82,832	135,13	0,9917	1,631
	79,407	129,59	0,9923	1,632



Publications

- **Parue** : Y. Bourlier, R. Bernard, C. Lethien, P. Roussel, M. Zegaoui, M. Bouazaoui, N. Rolland, P.A. Rolland, “*Hall-effect measurements of sol-gel derived CuInS₂ thin films for photovoltaic applications*”, Appl. Phy. Express 5, **2012**, 125801
- **Soumise** : Y. Bourlier, R. Bernard, O.C. Robbe, C. Lethien, P. Roussel, L. Bois, M. Zegaoui, N. Rolland, M. Bouazaoui, “*Control of Gallium incorporation in CuIn_xGa_(1-x)S₂ thin films by sol-gel process for photovoltaic applications*”, Thin Solid Films, **2013**

Communications

- **Orale** : Y. Bourlier, C. Lethien, R. Bernard, M. Bouazaoui, P.A. Rolland, N. Rolland, “*Synthèse par voie sol-gel et réalisation de couches minces de CuInS₂, un matériau prometteur pour l'élaboration de micro-cellules photovoltaïques*”, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Caen, 14-15 juin, 2011
- **Poster** : Y. Bourlier, C. Lethien, R. Bernard, P. Roussel, D. Deresmes, M. Zegaoui, M. Bouazaoui, P.A. Rolland, N. Rolland, “*Sol-gel Synthesis and Thin Films Development of CuInS₂: An Energy Solar Scavenging Device Used for Wireless Autonomous Systems*”, Photovoltaic Technical Conference – Thin Film & Advanced Solutions (PVTC), Aix-en-Provence, May 25-27, **2011**
- **Poster** : Y. Bourlier, C. Lethien, R. Bernard, M. Zegaoui, M. Bouazaoui, P. Roussel, P.A. Rolland, “*Sol-gel Synthesis and Thin Films Development of CuIn(Ga)S₂: An Energy Solar Scavenging Devices Used for Wireless Autonomous Systems*”, 1^{ère} journées nationales sur la récupération et le stockage d'énergie pour l'alimentation des microsystemes autonomes, ESIEE, Paris, 14-15 Octobre, **2010**



Etude de films minces de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, élaborés par voie sol-gel, destinés aux applications photovoltaïques

Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation de films minces photo-absorbants de CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, et de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ destinés aux applications photovoltaïques. Les films minces ont été préparés par voie sol-gel puis déposés par enduction centrifuge sur substrat de silicium ou de verre. Les sols, formés à partir d'acétates métalliques et d'alcanolamines, ont été étudiés par spectroscopie IR, viscosimétrie et ATD-ATG. Les paramètres de dépôts des sols, et les traitements de calcination, ont ensuite été optimisés. Des films d'oxydes multi-couches, sans fissuration, et de faibles rugosités ont ainsi été élaborés. Une dernière étape de sulfuration des films d'oxydes a été effectuée afin de former les composés souhaités. Les films sulfurés ont fait l'objet d'une étude approfondie par DRX, EDX, MEB, AFM, spectroscopie UV-VIS-nIR, et mesures par Effet Hall. Leurs structures, leurs morphologies, mais aussi leurs propriétés optiques et électriques ont ainsi pu être étudiées. L'interface des films de CuInS_2 avec le film de Mo, utilisé comme contact ohmique arrière de la cellule solaire, a également été étudiée par micro-EDX à l'aide d'analyses MET.

Les résultats obtenus montrent que le procédé sol-gel, bien que très peu développé dans le domaine des cellules photovoltaïques, est une voie de synthèse bien adaptée à l'élaboration de films minces à structure chalcopyrite et kèsterite. Ces résultats sont très prometteurs pour la réalisation d'une cellule solaire par voie sol-gel.

Mots-clés : sol-gel, chalcopyrite, kèsterite, cellule solaire, couches minces, CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Study of CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, elaborated by sol-gel process, devoted to photovoltaic applications

Abstract

This research activity concerns the elaboration and characterization of photo-absorbing thin films of CuInS_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ devoted to photovoltaic applications. The thin films were prepared by sol-gel process and deposited by spin-coating technique on silicon and glass substrates. The sols, synthesized from metallic acetates and alcanolamines, were studied by IR-spectroscopy, viscosimetry, and TDA-TGA. The deposition parameters of the sols, and the calcination treatments were then optimized. The multi-layers oxides films produced were obtained without cracks and with low roughness. The last step was to produce the desired compounds through the sulfurization of the oxides films. The sulfurized films were studied by XRD, EDX, SEM, AFM, UV-VIS-nIR spectroscopy, and Hall Effect measurements. Their structures, morphologies, as well as their optical and electrical properties have been investigated. The interface between CuInS_2 films and Mo film, defined as a back-contact of the solar cell, was also studied by micro-EDX with TEM analyses.

Despite the fact that sol-gel process is not well-developed in the photovoltaic field, the obtained results show that sol-gel process is a well-adapted technique for the elaboration of thin films with chalcopyrite and kesterite structures. These results are very promising for the achievement of a sol-gel solar cell.

Keywords : sol-gel, chalcopyrite, kesterite, solar cell, thin-films, CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Discipline : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

Laboratoires : PhLAM, Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules,
CNRS-UMR 8523, Bât. P5, USTL, 59655 Villeneuve d'Ascq
IEMN, Institut d'Electronique, de Microélectronique, et de Nanotechnologie,
CNRS-UMR 8520, Cité Scientifique, Av. Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq