



Elaboration d'oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma

Cathy Bugot

► To cite this version:

Cathy Bugot. Elaboration d'oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. <NNT : 2015PA066499>. <tel-01299802>

HAL Id: tel-01299802

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01299802>

Submitted on 8 Apr 2016

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

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

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397

Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque

Elaboration d'oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma

Par Cathy Bugot

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des matériaux et
Génie des procédés et technologies avancées

Dirigée par Daniel Lincot

Présentée et soutenue publiquement le 29 Octobre 2015

Devant un jury composé de :

Pr. Julien Bachmann
Dr. Eric Tomasella

Rapporteur
Rapporteur

Pr. Daniel Bellet
Pr. Christel Laberty
Dr. Arnaud Mantoux
Pr. Pere Roca i Cabarrocas

Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Dr. Daniel Lincot
Dr. Frédérique Donsanti
Dr. Nathanaëlle Schneider

Directeur de thèse
Encadrant de thèse
Encadrant de thèse

À mes parents, mes frères et mes sœurs

*Aucun mot ne saurait exprimer à quel point je vous aime et je vous admire.
Je vous dédie ce travail qui n'aurait pu avoir lieu sans vous.*

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche (ED 390 et ED 397) et EDF pour avoir accepté de financer cette thèse de doctorat et d'avoir cru en ce projet de recherche passionnant. Je remercie l'Institut de Recherche et Développement sur l'Energie photovoltaïque (IRDEP, UMR EDF, CNRS, Chimie Paristech) pour m'avoir accueilli pendant ces 3 années. Situé au sein du site EDF R&D de Chatou, ce laboratoire constitue un lieu de recherche privilégié et offre un cadre exceptionnel.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon équipe d'encadrement, composée de mon directeur de thèse Daniel Lincot ainsi que de mes encadrants Frédérique Donsanti et Nathanaëlle Schneider. Je vous remercie de la confiance que vous m'avez accordée. Il s'agit d'une chose inestimable et c'est ce qui m'a permis de m'épanouir et de me développer sur le plan humain et scientifique. Je remercie Daniel pour m'avoir transmis une partie de son savoir immense, pour les discussions et les échanges passionnés que nous avons eus et pour son optimisme à toute épreuve. Je me souviendrai longtemps de ce proceeding de l'EMRS 2014. Je ne pensais pas que c'était possible d'écrire un papier en si peu de temps, mais vous m'avez challengé et j'ai été très contente quand l'article a été publié. Je remercie Fred et Nathanaëlle pour avoir été à mes côtés pendant ces trois années, dans tous les grands moments (et les plus simples) de « ma vie de thésarde » : pour m'avoir aidé lors des manips, lors de la rédaction des articles et de ma thèse un nombre incalculable de fois, lors de la préparation des présentations de conférence et pour beaucoup d'autres choses encore. Une grande partie du savoir-faire et des connaissances que j'ai acquis sur l'ALD m'ont été transmis par vous. Par ailleurs, je voudrais vous remercier toutes deux car il y a eu une période longue et délicate durant laquelle « j'ai cru que je n'y arriverais jamais » et votre soutien et vos marques de confiance ont été essentiels. Avec Daniel, vous formez une belle équipe.

Je voudrais adresser mes remerciements au Pr. Julien Bachmann et au Dr. Éric Tomasella pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes études. Les questions soulevées dans leurs rapports m'ont permis de prendre du recul par rapport à mon travail et d'envisager des développements intéressants sur les procédés développés et leur caractérisation. Je remercie le Pr Daniel Bellet, le Pr. Christel Laberty, le Dr Arnaud Mantoux et le Pr. Pere Roca i Cabarrocas pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse. Je vous remercie d'avoir enrichi la thèse ainsi que la post-discussion, de sorte qu'elle soit un vrai débat scientifique.

Je voudrais sincèrement remercier Jackie Vigneron, Muriel Bouttemy et Arnaud Etcheberry pour les discussions, les réunions passionnantes que nous avons eues autour de l'XPS. Vous m'avez transmis votre passion pour cette technique de caractérisation de pointe et vous m'avez beaucoup aidé dans mon cheminement pour l'obtention des premières cellules photovoltaïques de ma thèse. À l'ILV, je me suis sentie comme dans mon second laboratoire d'accueil. J'en profite pour remercier Damien Aureau pour sa gentillesse et sa serviabilité.

Je remercie tous les membres et anciens membres de l'IRDEP, en particulier je pense à tous ceux qui m'ont formé sur les différents équipements du laboratoire : Pascal sur le réacteur Picosun, le spectrophotomètre, etc. Romain sur la DRX, Enrique sur le simulateur solaire, Laurent sur la GDOES et Benoit sur le MEB. Je voudrais remercier tous les irdépiens pour la bonne humeur générale qui règne au laboratoire et pour leur volonté de toujours faciliter l'intégration des uns et des autres en leur réservant un accueil très chaleureux. J'ai passé trois années extraordinaires à vos côtés et j'ai aimé tous ces petits moments que nous avons eu ensemble. Parmi les plus mémorables, les Noël's Irdépiens, les Pique-Niques lors des journées stagiaires, le jeu de piste à Paris et la coupe du monde 2014. Je voudrais remercier et encourager les doctorants de l'IRDEP avec qui j'ai beaucoup rigolé et j'ai passé de bons petits moments : Alexandre, Amaury, Charlène, Corentin, Fabien M., Fabien T., Florian, François, Gilbert, Hugo, Jean, Jorge, Loraine, Pierre, Sébastien, Serena, Solange, Tarik, Thibaud, Thomas, Torben et Warda.

Je voudrais remercier Mireille et Claire, qui m'ont accompagné durant toute ma thèse pour préparer sereinement les conférences et qui m'ont toujours réservé un accueil très chaleureux quand je venais les embêter dans leur bureau.

Je tiens à remercier tous mes amis, avec qui j'ai partagé des moments inoubliables. Marlène et Suzanne pour avoir joué un grand rôle dès mon arrivée en métropole en m'aidant à surmonter la distance qui me séparait des miens ; Paul pour ta gentillesse et nos inoubliables mots-croisés ; Fabien, Marya, Florent et Loraine pour les ping-pong, les babyfoot, les laser games et j'en passe ; Warda pour ton authenticité, ta gentillesse et pour m'avoir tant appris ; Solange pour tes sourires quotidiens et la fraîcheur que tu apportes autour de toi ; Serena pour ton soutien durant la rédac' ; Jorge, Torben et Thibaud pour tous ces délicieux moments à déguster des burgers et plus particulièrement ; Jorge pour tes « calmos » quotidiens et pour nos discussions dans « le resto des cucarachas » ; Torben pour être toi, gentil et drôle (je ne compte plus le nombre de fois où j'ai eu un fou rire à cause de toi) ; Thibaud pour tes encouragements et tes « alors les petits rigolos ? » matinaux ; Coraline, Loïc, Elodie, Yannick, Christelle, Nina et Audrie pour être restés mes amis après tous les kilomètres que nous avons parcourus, pour me faire toujours autant rigoler et pour tous ces bons moments que nous passons ensemble.

Je remercie toute ma famille de prendre soin de moi et de me témoigner toujours autant d'affection. Je voudrais remercier mes frères et sœurs, Marc, Jonathan, Georgy, Linda et Séphora qui constituent pour moi un repère. Même avec nos divergences d'opinion (mais avec des caractères très similaires), on a toujours eu des liens très forts. Je ne crois pas me tromper en disant qu'on s'aime beaucoup, ce qui a une valeur inestimable pour moi. J'en profite pour remercier Johanna et Isena, mes belles-sœurs pour la vie. Je voudrais remercier mes parents qui se sont battus toute leur vie pour nous donner une bonne éducation, ils nous ont encouragé à réaliser nos rêves, quitte à se sacrifier eux-mêmes. Vous m'avez aidé à me construire, à me renforcer et à utiliser cette force que j'ai en moi pour franchir les différentes étapes qui m'ont mené à ce niveau. Je vous aime énormément et je vous admire pour votre volonté de toujours nous mener vers ce qu'il y a de mieux.

Sommaire

Sommaire	2
Introduction générale.....	7
1. Chapitre 1 : Etat de l'art	10
1.1. Contexte énergétique et photovoltaïque	10
1.1.1. Introduction	10
1.1.2. Le photovoltaïque.....	13
1.1.3. Les cellules photovoltaïques en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se ₂	21
1.1.4. Conclusion.....	30
1.2. Synthèse de couches minces par ALD	31
1.2.1. Introduction	31
1.2.2. Principe de l'ALD thermique	37
1.2.3. Principe de l'ALD activé par plasma	45
1.2.4. Les réacteurs pour procédés ALD	51
1.2.5. Conclusion.....	55
2. Chapitre II : Méthodes expérimentales.....	59
2.1. Elaboration de couches minces.....	59
2.1.1. Description du dispositif expérimental	59
2.1.2. Générateur plasma radiofréquence inductif	61
2.1.3. Spectromètre de masse quadripolaire.....	63
2.2. Qualification du module plasma RF : Elaboration de couches minces de ZnO par PEALD	64
2.2.1. Introduction	64
2.2.2. Influence de la température de croissance.....	64
2.2.3. Conclusion.....	68
2.3. Qualification du spectromètre de masse quadripolaire : Analyse de la phase vapeur lors de dépôts d'Al ₂ O ₃ par PEALD	68
2.3.1. Introduction	68
2.3.2. Méthode d'analyse par spectres de fragmentation	68
2.3.3. Méthode d'analyse par suivi de masse	70
2.3.4. Conclusion.....	74
2.4. Conclusion.....	74
3. Chapitre III: Elaboration de couches minces d'In₂S₃ et In₂(S,O)₃	77
3.1. Introduction	77
3.2. Etat de l'art sur l'In ₂ S ₃ et l'In ₂ (S,O) ₃	78
3.2.1. Présentation de l'In ₂ S ₃ et de ses dérivés.....	78
3.2.2. Synthèse d'In ₂ S ₃ par ALD.....	80
3.2.3. Synthèse d'In ₂ (S,O) ₃ par ALD : les enjeux	81
3.2.4. Conclusion.....	84
3.3. Etude du sulfure d'indium – In ₂ S ₃	84
3.3.1. Etude des mécanismes de saturation lors de la synthèse d'In ₂ S ₃ par ALD	84
3.3.2. Influence de la température de croissance sur les couches minces d'In ₂ S ₃	86
3.3.3. Conclusion.....	90
3.4. Etude de l'oxysulfure d'indium - In ₂ (S,O) ₃	91
3.4.1. Introduction	91
3.4.2. Insertion d'oxygène dans l'In ₂ S ₃ avec H ₂ O, O ₂ et O ₃	91
3.4.3. Synthèse d'In ₂ (S,O) ₃ par ALD activé par plasma	93
3.5. Etude comparative par XPS de couches minces d'In ₂ S ₃ et d'In ₂ (S,O) ₃	109

3.5.1.	Introduction	109
3.5.2.	Conditions expérimentales	109
3.5.3.	Analyse des profils de composition de l' In_2S_3 et de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$	110
3.5.4.	Analyse élémentaire	112
3.5.5.	Caractérisation d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par XPS et comparaison avec In_xS_y	114
3.5.6.	Discussion	116
3.5.7.	Conclusion.....	120
3.6.	Conclusion.....	121
4.	Chapitre IV : Elaboration de couches minces de Zn(O,S)	124
4.1.	Introduction	124
4.2.	Etat de l'art sur le Zn(O,S)	125
4.2.1.	Présentation du ZnO et de ses dérivés.....	125
4.2.2.	Les couches tampons à base de ZnO.....	127
4.3.	Synthèse de Zn(O,S) par ALD thermiquement activé.....	129
4.3.1.	Influence du nombre cycles ZnS	129
4.3.2.	Influence de la température de croissance.....	135
4.3.3.	Conclusion.....	144
4.4.	Synthèse de Zn(O,S) par ALD activé par plasma	144
4.4.1.	Introduction	144
4.4.1.	Synthèse de couches minces de ZnO par PEALD	145
4.4.2.	Influence du rapport théorique $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma}+\text{H}_2\text{S})$	150
4.4.3.	Influence de la température de croissance.....	159
4.4.4.	Influence de la puissance plasma	163
4.5.	Conclusion.....	165
5.	Chapitre V : Elaboration de cellules photovoltaïques	168
5.1.	Introduction	168
5.2.	Couche fenêtre en ZnO-i et ZnO:Al : Pulvérisation cathodique ou ALD ?	169
5.3.	Cellules photovoltaïques Mo/CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ /ZnO/ZnO:Al.....	170
5.3.1.	Optimisation du procédé de dépôt de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur CIGS_{EV}	171
5.3.2.	Influence de l'épaisseur des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et In_2S_3	172
5.3.3.	Conclusion.....	179
5.4.	Cellules photovoltaïques Mo/CIGS/Zn(O,S)-ALD/ZnO/ZnO:Al.....	180
5.4.1.	Etat de l'art : Influence de la composition du Zn(O,S) sur les performances des cellules CIGS/Zn(O,S)-ALD.....	180
5.4.2.	Influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S})$	181
5.4.3.	Influence de la température de dépôt	186
5.4.4.	Conclusion.....	193
5.5.	Conclusion.....	194
	Conclusion générale	197
	Annexes	203
	Bibliographie.....	232

Introduction générale

Le mot énergie vient du latin *energia*, force en action. Quand on parle plus précisément de sources d'énergie, à savoir de l'ensemble des matières premières ou des phénomènes naturels utilisés pour la production d'énergie, on s'aperçoit de leur diversité. Laquelle présente le plus d'intérêt ? Laquelle est la mieux adaptée aux défis du monde moderne ? Il n'y a certainement pas une seule réponse, ni même une solution unique adaptée à tous les microenvironnements. Cependant, une chose est sûre, l'augmentation de la démographie et les ressources énergétiques limitées provenant de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) et de l'uranium, nous forcent à reconsidérer notre façon de convertir et consommer l'énergie. Les sources d'énergies renouvelables, qui par définition sont considérées comme inépuisables à l'échelle du temps humain (Soleil, vent, eau, courants, etc.) enrichissent l'éventail des forces énergétiques actuelles et viennent apporter des solutions durables à un vrai problème : la gestion des ressources énergétiques. Plus généralement, on utilise aujourd'hui le terme de mix énergétique. Il varie essentiellement suivant la situation géographique, politique, les enjeux économiques ou encore l'accès aux ressources.

L'énergie solaire, c'est-à-dire l'énergie convertie à partir du rayonnement provenant du soleil, est abondante et renouvelable. On distingue deux formes d'énergie solaire : thermique et photovoltaïque. L'énergie solaire thermique est essentiellement utilisée pour le chauffage des bâtiments et indirectement pour la production d'électricité via les centrales solaires thermodynamiques. L'énergie solaire photovoltaïque est elle par définition utilisée pour générer de l'électricité à partir du rayonnement solaire. L'engagement industriel dans cette filière n'a cessé de croître au cours des dernières décennies. En vue d'assurer la transition énergétique, des moyens humains, financiers et technologiques importants sont mis en œuvre pour diminuer le coût de cette énergie tout en renforçant son efficacité. En amont, les activités de recherche et développement ont permis un fort développement de cette ressource énergétique. Ceci a été possible grâce à de nombreuses innovations, notamment sur l'optimisation de la cellule, élément de base du module photovoltaïque. Par ailleurs, en plus d'être efficace et concurrentielle, l'énergie photovoltaïque se veut propre et en accord avec les enjeux environnementaux. Ainsi, la diminution de la quantité de matières premières utilisées et le recyclage des panneaux photovoltaïques constituent des enjeux majeurs pour que la filière s'inscrive dans une perspective environnementale et durable.

La thèse de doctorat présentée ici s'inscrit dans les moyens mis en œuvre pour développer efficacement et en respect de l'environnement les cellules photovoltaïques en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). Ces cellules photovoltaïques de seconde génération seront largement présentées au cours de la thèse. Les travaux effectués se focalisent sur la réalisation de couches dites Oxydes Transparents Conducteurs par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés, plus couramment appelé *Atomic Layer Deposition (ALD)*. Une technique de dépôt variante de celle-ci, faisant appel à la technologie plasma et appelée *Plasma Enhanced – ALD* a également été utilisée. Les enjeux sont nombreux et s'articulent autour de quatre grands axes. Le premier consiste à remplacer la couche tampon traditionnelle en sulfure

de cadmium (CdS) qui absorbe le rayonnement solaire dans la partie bleue du spectre solaire par un matériau à gap ajustable et plus élevé ($> 2,4$ eV). Dans ces conditions, il devrait alors être possible d'ajuster l'alignement de bande à l'interface absorbeur/couche tampon en modifiant la composition du matériau. Les matériaux à base d'oxysulfure et en particulier l' In_2S_3 , l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ ont démontré qu'ils étaient d'excellents candidats à la substitution du CdS, de par leurs propriétés et les rendements de conversion qu'ils permettent d'atteindre, respectivement de 16,3%, 15,6% et 21%, alors même que la cellule CIGS/CdS la plus efficace présente un rendement de 21,7% [1][2][3][4]. La synthèse et l'étude de ces matériaux alternatifs constituent le cœur de cette thèse. Le second enjeu consiste à terminer la face avant des cellules photovoltaïques par la même technique de dépôt que celle utilisée pour la couche tampon – ALD ou PEALD. L'intérêt étant de réduire le temps de fabrication en diminuant le nombre de procédés impliqués dans la fabrication de la cellule, tout en prévenant les défauts dus à la remise sous air entre les étapes de fabrication. La synthèse du ZnO intrinsèque et du ZnO:Al seront étudiées, mais leur utilisation finale dépendra de leur aptitude à délivrer des performances similaires ou meilleures que celle des couches standards et sur une base de temps de fabrication comparable. Le troisième enjeu consiste à contrôler les interfaces entre les différentes couches synthétisées. Pour cela, l'interface CIGS/couche tampon pouvant être particulièrement vulnérable aux procédés plasma utilisés, une attention sera portée à la chimie des matériaux synthétisés par cette voie. Les procédés faisant appel aux plasmas sont déjà présents dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Par exemple, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) est le procédé standard utilisé pour la production de couches minces de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et de silicium microcristallin ($\mu\text{-Si:H}$) dans les cellules photovoltaïques à base de silicium [5]. Bien que très utilisée, les mécanismes impliqués dans la croissance des couches sont encore débattus. En effet, dans les procédés plasma (PECVD et PEALD), les mécanismes réactionnels qui participent à la croissance des couches sont généralement très complexes. Ils peuvent être à l'origine de dommages si le plasma ou ses radicaux interagissent directement avec les surfaces [6][7]. Enfin, le dernier enjeu consiste à s'assurer de l'efficacité et de la stabilité des dispositifs photovoltaïques créés. Bien que présentant de bonnes performances, les couches tampons alternatives sont connues pour le comportement métastable qu'elles peuvent conférer aux cellules. Il s'agit donc d'identifier ces effets et d'adapter le(s) procédé(s) développé(s).

La thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre aborde l'état de l'art sur le photovoltaïque et sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques à base de CIGS. Les problématiques liées aux différentes couches de la cellule et spécifiquement de la couche tampon et des couches fenêtres sont présentées. Dans la seconde partie de ce premier chapitre, l'état de l'art sur les procédés ALD et PEALD résume l'historique de ces techniques de dépôt, leurs domaines d'application ainsi que les enjeux qui leur sont relatifs. Par la suite, les principes qui régissent la croissance des matériaux et les réacteurs utilisés seront décrits.

Le second chapitre est organisé autour de deux études : la qualification du module plasma et du spectromètre de masse, installés tous deux peu au début de la thèse. La qualification du module plasma a été réalisée à travers l'étude des couches minces d'alumine

et d'oxyde de zinc synthétisées par PEALD. Celle-ci consiste à déterminer les propriétés de ces matériaux et de les corréler à celles référencées dans la littérature. La qualification du spectromètre de masse se fera à travers l'analyse de la phase vapeur au cours de la croissance d' Al_2O_3 .

Le troisième chapitre présente l'étude matériau de couches minces de sulfure et d'oxysulfure d'indium – In_2S_3 et $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Le réacteur ayant subi des modifications de structure importantes, dû à l'ajout du module plasma, la première partie du chapitre présente le procédé de synthèse de l' In_2S_3 et des changements qui ont été apportés. La seconde partie présente l'étude de l'insertion d'oxygène dans l' In_2S_3 , à partir de divers précurseurs (H_2O , O_2 , O_3 et plasma O_2), ainsi que l'analyse des mécanismes de croissance liés aux différents procédés étudiés. Dans la dernière partie, une analyse comparative de l' In_2S_3 et l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sera réalisée au moyen de la spectroscopie photo-électronique des rayons X. Celle-ci est suivie d'une discussion sur les atouts et les faiblesses des procédés de synthèse en regard de l'utilisation de ces matériaux en tant que couches tampons.

Le quatrième chapitre décrit l'étude de couches minces d'oxysulfure de zinc – $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ synthétisées par deux voies: ALD et PEALD. Bien que la synthèse du $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ par ALD et dans toute la gamme de composition ait déjà été largement étudiée, une étude de sa croissance et de ses propriétés sera réalisée dans la première partie du chapitre, ceci dans un souci de qualification du réacteur, mais également à titre de comparaison avec la littérature existante. Dans cette partie, la principale nouveauté viendra de l'étude de la croissance et des propriétés du matériau par variation de sa température de croissance. Dans la seconde partie du chapitre, le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ synthétisé par PEALD sera étudié par variation de sa composition, sa température de croissance et de la puissance plasma. Une comparaison avec son homologue synthétisé par ALD est réalisée et une discussion sur les contraintes du procédé est présentée.

Dans le cinquième et dernier chapitre, l'élaboration de cellules photovoltaïques est plus amplement présentée. Nous étudierons les couches fenêtre de ZnO et $\text{ZnO}:\text{Al}$ synthétisées par ALD, utilisés dans différentes configurations, afin d'évaluer leurs potentiels respectifs. Par la suite, les couches minces d' In_2S_3 , d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ étudiées dans les chapitres III et IV seront utilisés comme couches tampons dans des cellules CIGS à base d'absorbeurs co-évaporés et électro-déposés. Leurs potentiels, leurs caractéristiques, leurs avantages et leurs inconvénients sont présentés. Plus spécifiquement, dans la seconde partie du chapitre, nous étudierons l'influence de l'épaisseur de l' In_2S_3 et de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur les propriétés et les performances des cellules CIGS. Ensuite, la troisième partie du chapitre présente l'influence du nombre de cycles ZnS durant la synthèse de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ -ALD, ainsi que de sa température de croissance sur les propriétés et les performances des cellules CIGS.

1. Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1. Contexte énergétique et photovoltaïque

1.1.1. Introduction

Le développement du photovoltaïque est en partie lié au fait que le soleil est une ressource énergétique inépuisable à l'échelle humaine et que la population mondiale ne cesse de s'accroître¹. Cette croissance de la population devrait s'accompagner d'une augmentation des besoins énergétiques et une élévation conséquente de la production de CO₂ si les seules sources d'énergie considérées sont non-renouvelables [8]. Le Soleil délivre continuellement ~ 174 000 TW sur la couche la plus élevée de l'atmosphère terrestre avec une densité de puissance de 1366 W/m² en incidence normale. Cette grandeur est réduite à 1000 W/m² (norme AM 1,5) en traversant l'atmosphère, sous un angle d'environ 45°, qui va absorber une partie du rayonnement et diffuser l'autre. Par la suite, suivant la latitude, les variations saisonnières et journalières, la puissance lumineuse moyenne annuelle se situe entre 125 et 305 W/m². L'énergie d'origine photovoltaïque est donc par définition *intermittente*. L'un des enjeux majeurs de cette source d'électricité est de la rendre fiable pour une utilisation quotidienne.

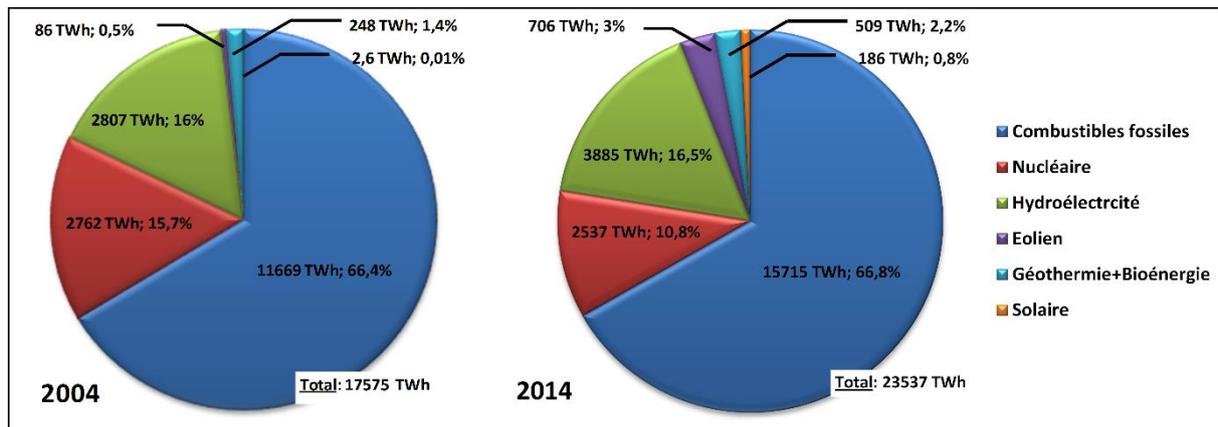


Figure 1.1 Evolution de la production mondiale d'électricité entre 2004 et 2014 en Terawatt-heure (TWh) [8].

Les données et les statistiques portant sur le mix énergétique et ses évolutions sont largement disponibles dans de nombreuses études. Il existe également une grande diversité dans la manière de présenter ces chiffres et beaucoup sont difficiles à appréhender. Ici, il est question de comprendre de quelle façon l'énergie photovoltaïque s'est intégrée progressivement au mix énergétique mondial. La Figure 1.1 présente un aperçu de la production mondiale d'électricité par filière en 2004 et 2014. Bien que six filières différentes soient représentées, elles peuvent être classées en 3 grandes catégories : les combustibles fossiles, le nucléaire et les énergies renouvelables (hydroélectricité, éolien, géothermie, bioénergie, solaire). En 10 ans, la

¹ 9,731 milliards d'habitants dans le monde en 2050 (Source INED)

production mondiale d'électricité a augmenté, passant de 17575 TWh en 2004 à 23537 TWh en 2014 (soit une augmentation de 34%). Le mix énergétique a aussi évolué et une redistribution a été faite. En effet, alors que l'électricité provenant de ressources renouvelables a progressé de 26%, celle provenant du nucléaire a reculé de 31%. Parallèlement, la part d'électricité provenant des combustibles fossiles a augmenté de seulement 0,4%. Dans la filière des énergies renouvelables, l'hydroélectricité domine, tandis que l'éolien et surtout le photovoltaïque font un bond en multipliant leur part respective par un facteur de 8 et 72 entre 2004 et 2014. La forte progression de l'électricité d'origine solaire se traduit par une volonté manifeste d'intégrer cette ressource dans le mix énergétique. L'électricité issue de la géothermie et de la biomasse qui avait connu un essor important initialement, fournit désormais une part d'électricité moindre que celle de l'éolien.

L'essor de la production mondiale d'électricité d'origine solaire est corrélé à l'augmentation significative de la puissance des installations photovoltaïques au cours des années. Les Figure 1.2 et Figure 1.3 présentent l'évolution des capacités annuelles en puissance cumulée et non cumulée des installations photovoltaïques entre 2000 et 2014.

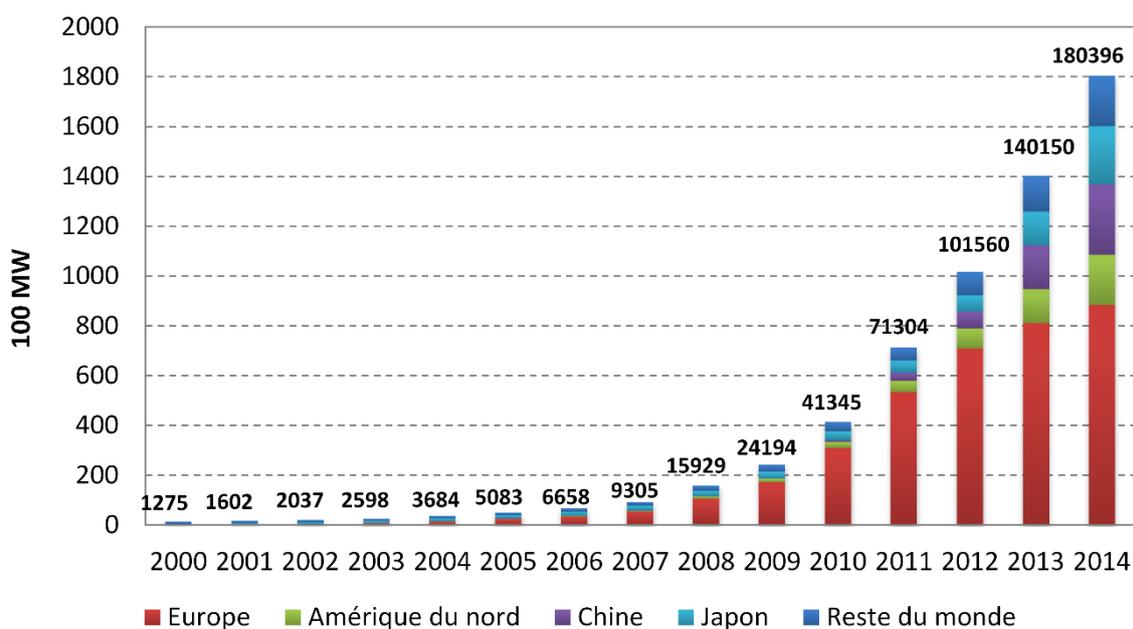


Figure 1.2 Evolution de la capacité annuelle installée en puissance cumulée des installations photovoltaïques entre 2000 et 2014 [9].

Entre 2000 et 2010, la plupart des installations sont réalisées au Japon et en Europe, particulièrement en Allemagne. La capacité installée dans ce pays connaît une forte progression notamment entre 2010 et 2012, années durant lesquelles entre 7,4 et 7,6 GW ont été installés (annuellement). Cependant, après des années de « bonne santé », le marché photovoltaïque européen connaît un ralentissement important à cause de la crise économique et de la diminution des aides vers la fin des années 2000. Parallèlement à cela, l'Asie devient principal producteur de modules photovoltaïques, baisse les prix des modules et commence à développer massivement ses installations photovoltaïques. Les producteurs européens souffrent alors et

ralentissent significativement leur production. Par ailleurs, l'année 2012 sera marquée par la baisse des installations PV en Europe, ce qui n'était pas arrivé depuis des années. Durant ces années de crise, de nombreux producteurs historiques font faillite. Parmi eux, l'entreprise allemande Q-Cells, fabricant de modules c-Si (activité principale) et leader du marché mondial en 2007 a dû déposer le bilan en avril 2012. D'autres entreprises telles que Evergreen Solar, Solon ou encore Solyndra, spécialisées dans la fabrication de modules à base de cellules CIGS, ont fait faillite dès la fin de l'année 2011. Au Japon, suite aux événements de Fukushima, le pays lance en 2012 un plan important de développement de ses installations photovoltaïques, éoliennes et géothermiques et revoit toute sa politique sur le mix énergétique.

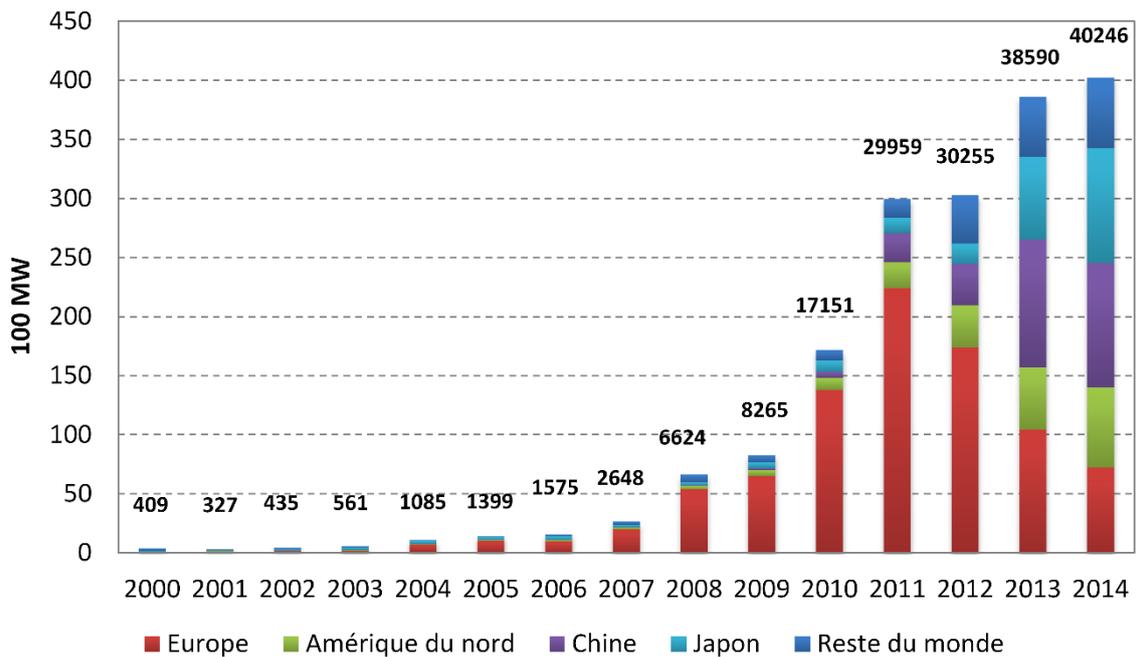


Figure 1.3 Evolution de la capacité annuelle des installations photovoltaïques entre 2000 et 2013 [9]

Cependant, la baisse des prix en Chine (parfois assimilée à du « dumping² »), a forcé certains états, notamment l'Union Européenne, les Etats-Unis et l'Inde à mettre en place des mesures protectrices. La Chine est alors obligée de créer des débouchés sur son propre territoire afin de maintenir sa production. En 2014, ce sont 40 GW qui sont installés au total, soit 28% de plus qu'en 2013. En Allemagne, même si les installations sont en net recul (1,9 GW, -57% par rapport à 2013), le pays concentre à lui seul 38,2 GW (30%) de la capacité européenne installée en puissance cumulée en 2014. Dans le reste de l'Europe les changements sont contrastés, notamment en Italie (1,1 GW, -28,8% par rapport à 2013) et en France (1 GW, +43% par rapport à 2013). Au Royaume-Uni la progression est importante (2,5 GW, +230%) puisque le pays multiplie par 3,3 ses capacités installées. Toujours en 2014, les investissements qui étaient jusque-là très importants en Chine ralentissent considérablement, bien qu'ils continuent

² Pratique commerciale consistant à vendre une marchandise sur un marché étranger à un prix inférieur pratiqué sur le marché intérieur, parfois même en-dessous du prix de revient

à croître. La capacité des installations photovoltaïques est de 10,5 GW – soit légèrement plus faible qu'en 2013, et l'objectif du pays qui était d'en installer 14 GW est loin d'être atteint. En revanche, le Japon lancé par sa politique environnementale installe 50% de nouvelles capacités, atteignant quasiment 10 GW. Aux Etats-Unis, leur croissance suit une dynamique positive et constante. L'année 2014 est donc marquée par une redistribution des investissements dans le domaine du photovoltaïque.

Le marché du photovoltaïque a connu de fortes évolutions au cours de ces dernières années. En constant progrès malgré les politiques menées et les situations économiques, le photovoltaïque reste néanmoins la ressource énergétique d'origine renouvelable la moins exploitée. Excepté pour l'Allemagne dont les capacités installées tendent à se stabiliser, les autres marchés européens voient leur capacité installée fluctuer de manière conséquente. Suite au déclin constaté en 2014, les prévisions les plus optimistes annoncent une stabilisation de la croissance du marché européen jusqu'en 2018. En France, les spécialistes s'attendent à une renaissance du marché. Les pays qui n'ont pas encore développé leurs installations PV, tels que la Pologne, la Croatie, la Hongrie ou l'Irlande seront donc particulièrement suivis par les spécialistes. Dans le reste du monde, les croissances les plus importantes sont attendues dans le sud-est de l'Asie, en Inde, dans les pays du Moyen-Orient ou encore en Amérique latine. Jusqu'à 250 GW de nouvelles installations sont prévues dans ces pays. Le Japon et les Etats-Unis ne sont pas en reste puisque les politiques menées sont en faveur de ces développements. Dans tous les cas, la capacité globale attendue se situe entre 35 et 39 GW par an jusqu'en 2018. Au niveau mondial, les tendances à la croissance seront donc maintenues avec une puissance cumulée qui pourrait atteindre 500 GW en 2020.

1.1.2. Le photovoltaïque

Après une présentation du contexte énergétique actuel et des grandes tendances de ces dernières années, cette partie revient sur l'origine du photovoltaïque, ses différentes filières et leurs évolutions majeures. La physique relative aux cellules photovoltaïques et notamment leur principe de fonctionnement y est détaillé. Par la suite, un focus est réalisé sur les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 , et les enjeux liés à la face avant de ces cellules.

1.1.2.1. Naissance et développement du photovoltaïque [10]

L'effet photovoltaïque est démontré pour la première fois par Edmond Becquerel et présenté en 1839 à l'académie des sciences. En illuminant des électrodes de platine couvertes de chlorure d'argent et immergées dans une solution aqueuse, celui-ci montre qu'il existe un photocourant les traversant. Il s'agit plus précisément d'un effet photo-électro-chimique. Plus tard, Willoughby Smith met en évidence la variation de la conductivité du sélénium sous l'effet d'un intense faisceau de lumière (1873). En établissant pour la première fois la photoconductivité du sélénium, il fait la démonstration de l'effet photovoltaïque dans un dispositif à l'état solide. Cependant, le premier dispositif fonctionnel i.e. permettant la conversion directe de la lumière en électricité – fut la cellule sélénium. Fabriquée en intercalant

du sélénium entre deux plaques, l'une en argent et l'autre en or semi-transparent, cette invention est attribuée à Charles Fritts (1883). Plus tard, elle fut commercialisée par l'industriel allemand Werner Siemens (1885).

Après ces débuts prometteurs, de nombreuses études ont été nécessaires avant de pouvoir fabriquer les cellules photovoltaïques telles qu'on les connaît aujourd'hui. Aux cellules sélénium de Fritts ont succédé les cellules en sulfure de thallium (Case, 1920), puis les cellules en oxyde de cuivre (Grondhal et Geiger, 1927). Aucune de ces cellules à couche barrière ne permettait d'obtenir des rendements de conversion supérieurs à 1%. La première avancée majeure a été faite parallèlement par Davydov (1939), Schottky (1939), et Mott (1939) qui ont montré que la barrière électrique caractéristique des cellules à couche barrière n'était pas nécessairement située dans une couche interfaciale « étrangère » et très résistive et qu'elle n'était pas non plus impliquée dans l'effet photovoltaïque. Par la suite, l'inefficacité des cellules basées sur des jonctions métal/semi-conducteur a été démontrée, principalement à cause du fort courant dans le noir qui diminue la réponse photovoltaïque. En revanche, les dispositifs basés sur une jonction semi-conducteur/semi-conducteur avaient de meilleures réponses.

Les cellules photovoltaïques modernes sont nées en 1941 avec Russell Ohl, métallurgiste dans les laboratoires de Bell. Après cristallisation de silicium pur fondu, celui-ci observa un haut degré de réponse photovoltaïque sur la barrière formée. En réalité, cette barrière était une jonction p-n formée à partir de la distribution inhomogène des impuretés, elle-même due à la croissance d'un cristal de silicium à partir de silicium fondu. Bien après cette découverte, Chapin *et al* reprirent les travaux d'Ohl dans les laboratoires de Bell (1954) et fabriquèrent la première cellule monocristalline de silicium basée sur une jonction p-n diffusée. Les premières cellules « raisonnablement efficaces » sont nées. Officiellement, cependant, les premiers travaux publiés sur la fabrication de jonctions p-n furent des études sur une homojonction de germanium par le groupe de Lark-Horovitz (Benzer, 1946). À partir de 1954, il y a eu un développement rapide des cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin et/ou de silicium polycristallin, notamment pour l'utilisation spatiale de photopiles solaires dans le satellite américain Vanguard en 1958. Depuis, ce sont les cellules majoritairement présentes sur le marché des cellules photovoltaïques, bien qu'il existe maintenant une variété de technologies photovoltaïques.

1.1.2.2. Les technologies de cellules photovoltaïques

La Figure 1.4 présente la structure typique des cellules photovoltaïques classées en deux catégories : les cellules à base de plaquette (« wafer ») et les cellules en couches minces. En réalité, les cellules photovoltaïques peuvent être classées de différentes manières [11]:

- Suivant leur mode de fabrication, c'est-à-dire à partir de wafer (c-Si, GaAs, multi-jonctions III-V) ou à partir de couches minces (a-Si:H, CdTe, CIGS, CZTS, cellules à colorant (DSCC), organiques, à base de quantum dots ou de pérovskites)

- Suivant leur complexité, c'est-à-dire par « génération ». Ainsi, les technologies de première génération concernent les cellules c-Si et GaAs (à base de wafer - plaque) ; celles de seconde génération, les cellules en couches minces a-Si:H, CdTe et CIGS ; et enfin la troisième génération fait référence aux cellules faisant appel à de nouveaux concepts (cellules émergentes), comme les cellules solaires à colorant, organiques, à base de multijonctions, porteurs chauds, etc. et aux cellules à hauts rendements. Cependant, elle devrait être renommée « Couches minces avancées » pour que cette classification puisse gérer les technologies les plus récentes telles que les cellules pérovskites ou à base de quantum dots.

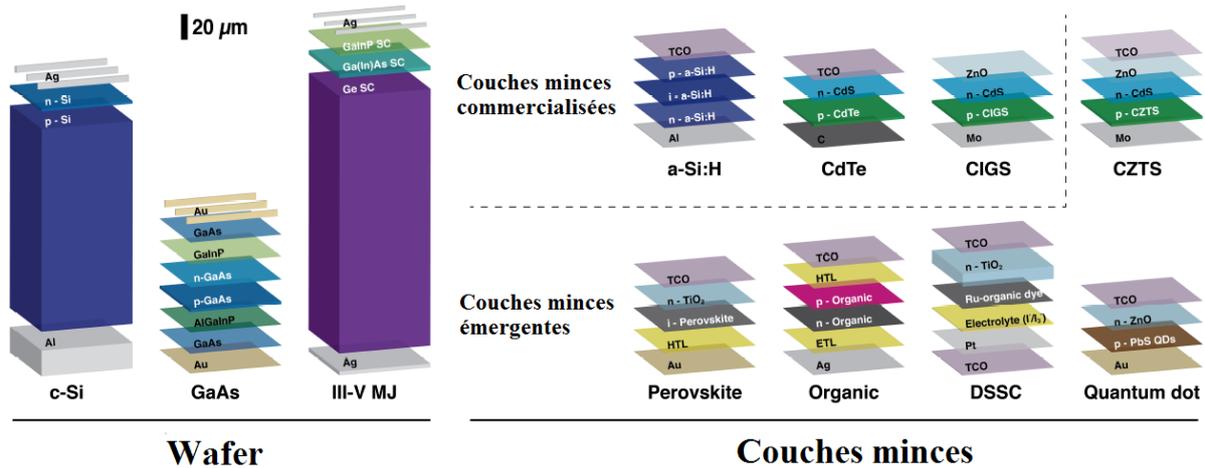


Figure 1.4 Structures typiques des cellules photovoltaïques classées en deux catégories : cellules à base de wafer et cellules en couches minces. L'absorbeur des cellules est indiqué en lettres blanches [11].

L'apparition de ces différentes filières de cellules photovoltaïques a été largement initiée par des enjeux économiques, environnementaux et sociétaux :

- Rendre l'électricité photovoltaïque compétitive par rapport aux autres sources d'électricité traditionnelles. Pour cela, les enjeux consistent à réduire les coûts de production à différents niveaux (coût des matières premières, coût de fabrication, etc.), tout en augmentant l'efficacité (rendement, stabilité, longévité, etc.) des modules. De plus, des études sont réalisées pour améliorer le stockage des énergies renouvelables, en transformant le surplus d'énergie en hydrogène ou en méthane (Procédé « Power to gas »).

- Rendre les modules photovoltaïques éco-compatibles. Les principaux axes de développement consistent à réduire/supprimer les matières toxiques afin de procéder au recyclage des modules. C'est également essentiel pour les matières premières rares et amenées à présenter des phénomènes de limitation. Le premier ayant un intérêt tout particulier pour le recyclage des modules.

- Développer les applications du domaine. Il en existe déjà un grand nombre pour des installations raccordées (bâtiments, maisons, équipements, etc.) et non raccordées (satellites, objets portables, signalisation, etc.). Cependant, afin de permettre le développement du secteur, les enjeux actuels consistent à augmenter la flexibilité, la transparence et modifier la couleur

des cellules. D'ailleurs, les applications dont l'usage premier n'est pas la production d'électricité sont en train de connaître une croissance rapide.

La réduction du coût de fabrication des cellules photovoltaïques fut la première raison pour laquelle la seconde génération est apparue, à savoir les cellules photovoltaïques en couches minces. Typiquement, la filière des cellules à base de Tellure de Cadmium (CdTe) est celle dont les modules photovoltaïques ont le plus faible coût parmi toutes les filières sur le marché. Historiquement, bien que les premières cellules CdTe fonctionnelles soient apparues en 1963, la filière a connu un important développement industriel grâce à sa compétitivité par rapport à la filière silicium cristallin (c-Si) dont les coûts étaient importants (procédés de fabrication complexes). Par ailleurs, la filière silicium amorphe (a-Si:H) présente sur le marché depuis les années 90 n'a pas réussi à s'imposer, certainement à cause des rendements de cellule trop faibles (13,4% pour une triple jonction [12]). La technologie est pourtant mature et le procédé de fabrication des cellules est moins complexe – synthèse par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Ces dernières années (années 2000), la part d'électricité produite à partir des modules a-Si n'a cessé de diminuer au profit des modules CdTe [13].

Parallèlement, la filière CIS/CIGS a souffert pendant longtemps du manque de reproductibilité des performances et ne commence à se développer à l'échelle industrielle que depuis 2007. Historiquement, le CuInSe_2 ne commence à être envisagé pour la fabrication de cellules photovoltaïques qu'en 1974 lorsque Wagner *et al* (Bell) démontrent qu'une cellule à base de CIS monocristallin et CdS peut atteindre un rendement de conversion de 12% [10]. Entre 1980 et 1982, il y a une avancée historique lorsque Mickelsen et Chen (Boeing) font évoluer les rendements de ces cellules de 5,7% à 10% par procédé de co-évaporation en deux étapes. Plus tard (1988), Mitchell *et al* (Arco Solar) proposent un nouveau procédé – sélénisation par H_2Se d'un empilement de métaux qui leur permet de réaliser une cellule ayant un rendement de 14,1%. Malgré ces avancées, le manque de reproductibilité des performances retardera considérablement le développement de la filière à l'échelle industrielle. Il faudra attendre 10 ans pour que Arco Solar (devenu Siemens Solar - USA) commence l'étape de production. En 1998, ils produisent les premiers modules CIGS et obtiendront des rendements supérieurs à 12% en 2001. Les groupes européens sont très impliqués depuis la fin des années 80, et participent à des projets tels qu'Eurocis. À l'échelle du laboratoire, le NREL (National Renewable Energy Laboratories) développe le procédé de co-évaporation en trois étapes [14], ce qui les mènera en 2001 à un rendement de 18,8% sur une surface $0,5 \text{ cm}^2$. Aujourd'hui, les rendements de cellules atteignent 21,7% [4], dépassant le silicium polycristallin, tandis que les modules records sont à 17,5% et 12-14% en standard. En 2013, sur le marché des couches minces, la production d'électricité provenant de la filière CIGS était pour la première fois identique à celle de la filière a-Si:H (0,8 GWc), tandis que la filière CdTe produisait 1,9 GWc. En 2014, elle faisait jeu égal avec le CdTe.

La filière est aujourd'hui présente dans de nombreuses applications. On y retrouve le photovoltaïque intégré aux bâtiments (BIPV : tuiles, vitrages semi-transparents, verrières, etc.) ou encore les applications nomades (tentes, sacs solaires, chargeurs solaires, etc.). L'intérêt de

ces modules vient d'une part de leur flexibilité (souplesse), mais également de leur aspect esthétique qui peut être adapté.

Plus récemment, d'autres filières sont apparues, notamment à partir de cellules $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), organique (OPV), pérovskite et à colorant (DSSC). C'est la nécessité d'utiliser des matériaux abondants qui a permis leur émergence. Dans le cas des cellules à base de CZTS, les rendements records sont à 12,6% [15]. De nouvelles architectures sur la base de cellules solaires tandem sont maintenant considérées afin d'améliorer les rendements [16]. En comparaison, les cellules à base de Pérovskite qui existent depuis moins de 3 ans ont déjà permis d'atteindre des rendements de 20,1% [17]. Ces cellules utilisent des matériaux ABX_3 de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I},\text{Cl},\text{Br})_3$, composé hybride organique-inorganique. Leur principal atout est la longueur de diffusion élevée des porteurs de charge, les faibles pertes par recombinaison, la possibilité d'ajuster leur gap et leur faible coût [11]. Néanmoins, elles présentent des problèmes de stabilité, notamment à cause de leur haute sensibilité à l'humidité.

La filière des cellules à base de multijonctions III-V, souvent classée dans la filière des cellules à hauts rendements, permet d'atteindre des rendements de 46%. Cette technologie encore coûteuse est très utilisée dans le domaine spatial [11].

1.1.2.3. Limites théoriques de la conversion photovoltaïque

La Figure 1.5 présente les phénomènes physiques limitant le pourcentage de puissance lumineuse en fonction du gap.

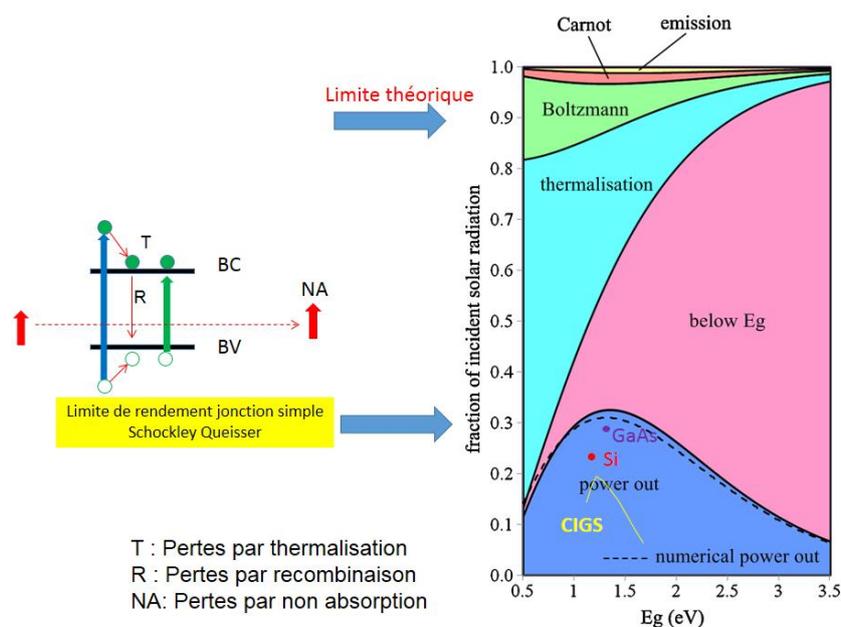


Figure 1.5 Phénomènes physiques influençant la puissance lumineuse incidente en fonction du gap [18].

L'un des premiers facteurs limitant le rendement théorique de conversion est la largeur de bande interdite ou gap (E_g) des semi-conducteurs constituant la cellule. Pour les cellules à base de silicium ($E_g = 1,12$ eV), le rayonnement solaire utilisé lors de la conversion électrique se situe aux longueurs d'onde inférieures à $1,1 \mu\text{m}$. Plus généralement, en 1961, Shockley et Queisser ont défini le rendement maximum de conversion (indiqué par la courbe noire qui délimite la zone bleue) d'une cellule solaire fabriquée à partir d'une simple jonction p-n [19]. Pour les cellules à base de silicium, celle-ci est de 29% (point rouge), mais peut atteindre 33,7% pour une jonction ayant un gap d'environ 1,5 eV. Ce rendement de conversion maximum est limité par les pertes physiques inévitables (autres couleurs). Pour les cellules à multijonctions et les cellules à base de nouveaux concepts le rendement thermodynamique est de 85%.

Plus précisément, la zone bleue correspond à l'énergie qui peut être extraite comme puissance électrique utile. Ensuite, les pertes les plus importantes se font par thermalisation (zone bleu clair) et par non-absorption (rose). Les pertes par thermalisation se produisent quand les porteurs chauds photo-générés subissent des phénomènes de relaxation en bordure de bande (création de phonons en bordure de bande). Les secondes sont dues à une non-absorption des photons dont l'énergie est inférieure au gap du matériau. Les autres pertes correspondent à la réémission des photons ou la perte des porteurs de charge.

Lorsque le gap augmente, les pertes par thermalisation diminuent et celles par non-absorption augmentent. En effet, le nombre de photons absorbés diminuent alors que l'énergie à laquelle ils peuvent être extraits augmente. La collecte des porteurs photo-générés est meilleure, menant à une augmentation de la tension en circuit-ouvert, tandis que le courant de court-circuit est lui plus faible. En revanche, lorsque celui-ci diminue, c'est le phénomène inverse qui se produit.

1.1.2.4. Fonctionnement de la cellule photovoltaïque [20]

1.1.2.4.1. Cellule photovoltaïque idéale

Une cellule photovoltaïque idéale peut être représentée par une source de courant connectée en parallèle avec une diode, comme montré sur le schéma équivalent présenté sur la Figure 1.6. La caractéristique I-V correspondante peut être décrite par la relation suivante :

$$I_{ph} = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right) \quad (1.1)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, q est la charge d'un électron, et V est la tension aux bornes de la cellule. I_0 est le courant de saturation et n est le facteur d'idéalité. Le courant photo-généré I_{ph} est relatif au flux incident de photons sur la cellule, et dépend de la longueur d'onde du flux lumineux. La Figure 1.7.a présente la caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque.

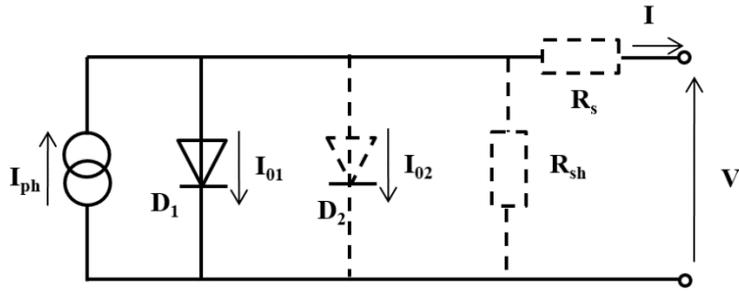


Figure 1.6 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale (traits pleins). Les composants d'une cellule non idéale sont présentés en pointillé.

- Dans le cas idéal, le courant de court-circuit I_{sc} est égal au courant photo-généré I_{ph} . Ce courant est dû à la collection des porteurs photo-générés dans la cellule. Il dépend de la surface de la cellule, du nombre de photons incidents, du spectre de la lumière incidente, des propriétés optiques de la cellule solaire et de la probabilité de collection. La densité de courant (J_{sc}) se déduit de I_{sc} en divisant par l'aire de la cellule.

- La tension de court-circuit (V_{oc}) est donnée par :

$$V_{oc} = \frac{nk_bT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1\right) \quad (1.2)$$

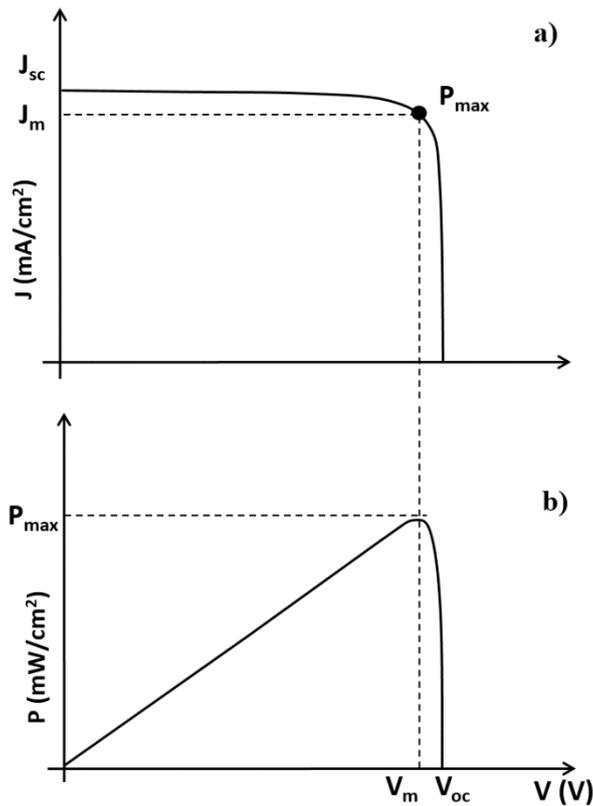


Figure 1.7 a) Caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque idéale. b) Puissance produite par la cellule.

Cette tension correspond à la tension maximale que peut atteindre la cellule photovoltaïque lorsque le courant qui la traverse est nul. Comme le montre l'équation ci-dessus, le V_{oc} dépend du courant de saturation de la cellule et du courant photo-généré. Même en variant très peu, le courant de saturation peut avoir un effet particulièrement important sur la valeur du V_{oc} .

- Ainsi, la puissance maximale fournie par la cellule (Figure 1.7.b) correspond à :

$$P_{max} = I_m V_m \quad (1.3)$$

- Enfin, le facteur de forme de la cellule est donné par la relation suivante :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.4)$$

Ce paramètre de cellule, corrélé au J_{sc} et au V_{oc} , sert à déterminer le maximum de puissance fournie par la cellule. Il se définit comme le rapport de la puissance maximale sur le produit du V_{oc} et de l' I_{sc} et s'exprime généralement en pourcentage. Graphiquement, il représente le rapport entre l'aire située sous la courbe en pointillé de la Figure 1.7.a et l'aire du rectangle ayant pour côté J_{sc} et V_{oc} . Le facteur de forme mesure la qualité de la jonction et est très dépendant du nombre de recombinaisons dans celle-ci.

Finalement, le rendement de la cellule photovoltaïque est donné par la relation suivante :

$$\eta = FF \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_i} \quad (1.5)$$

Où P_i est la puissance incidente.

Les mécanismes décrits jusqu'ici se rapportent à un comportement idéal de la jonction et ne prennent pas en compte les effets réels se produisant dans la cellule. Dans la prochaine partie, nous allons présenter les phénomènes résistifs qui peuvent altérer le comportement idéal d'une cellule.

1.1.2.4.2. Fonctionnement réel d'une cellule solaire

Généralement, des phénomènes résistifs dus aux matériaux utilisés et à leur fabrication limitent le fonctionnement optimal de la cellule :

- Les résistances de contact et de connexion associées à une *résistance série* R_s
- Les résistances dues aux courants de fuite dans la diode et aux effets de bords dans la jonction associées à une résistance parallèle R_{sh} (Shunt resistance en anglais)

Physiquement, ces effets résistifs sont représentés en ajoutant une seconde diode en parallèle et deux résistances sur le schéma électrique équivalent de la cellule photovoltaïque (Figure 1.6). Les valeurs respectives des différents éléments du schéma équivalent déterminent les

performances de la cellule réelle. Dans les cellules de bonne qualité, la résistance shunt est supérieure à 10 kΩ et la résistance série est inférieure à 1 Ω.

L'expression de la caractéristique I-V devient alors:

$$I = I_{ph} - I_{01} \left(\exp\left(\frac{V + IR_s}{nk_B T}\right) - 1 \right) + I_{02} \left(\exp\left(\frac{V + IR_s}{nk_B T}\right) - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (1.6)$$

D'autres paramètres tels que la température à laquelle est soumise la cellule ou encore l'intensité du rayonnement peuvent influencer le rendement. Par convention, le rendement est toujours exprimé pour une cellule solaire à 25°C et pour une intensité lumineuse correspondant au rayonnement AM 1.5 (à moins que le contraire ne soit indiqué).

1.1.2.4.3. Rendement quantique externe

Le rendement quantique externe d'une cellule photovoltaïque se définit comme le rapport du nombre d'électrons générés dans le circuit externe sur le nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée. Le rendement quantique peut donc être interne comme externe, respectivement noté IQE (λ) et EQE (λ). Ils diffèrent par le traitement des photons réfléchis par la cellule : tous les photons se heurtant à la surface de la cellule sont pris en compte dans le calcul de l'EQE, tandis que dans l'IQE seuls les photons absorbés dans la couche active sont considérés.

La réponse spectrale représente le tracé de l'EQE en fonction de la longueur d'onde. Le rendement quantique externe est donné par la relation suivante :

$$EQE(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{q \Phi(\lambda)} \quad (1.7)$$

Où I est le photocourant généré, q est la charge d'un électron et Φ est le flux de photons incidents pour la même surface. Le rendement quantique interne est lui donné par la relation suivante :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (1.8)$$

Où R est le nombre de photons réfléchis par la cellule et T le nombre de photons transmis.

1.1.3. Les cellules photovoltaïques en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se₂

Les cellules photovoltaïques à base de CIGS appartiennent à la filière des cellules en couches minces (Cf § 1.1.2.2). Récemment, elles ont atteint un rendement maximum de 21,7% (ZSW) [3], un record en comparaison des autres technologies de couches minces. La réalisation

de cette structure en couches minces, dont l'épaisseur varie entre 1 et 3 μm , nécessite généralement des méthodes de dépôt physiques et chimiques. Dans la plupart des cas, la technique de dépôt est choisie en fonction des propriétés qu'elle confère au matériau.

1.1.3.1. Structure des cellules photovoltaïques Cu(In,Ga)Se₂

La structure des cellules CIGS est basée sur un empilement Verre/Mo/CIGS/CdS/ZnO-i/ZnO:Al. Celle-ci est présentée dans la Figure 1.8.

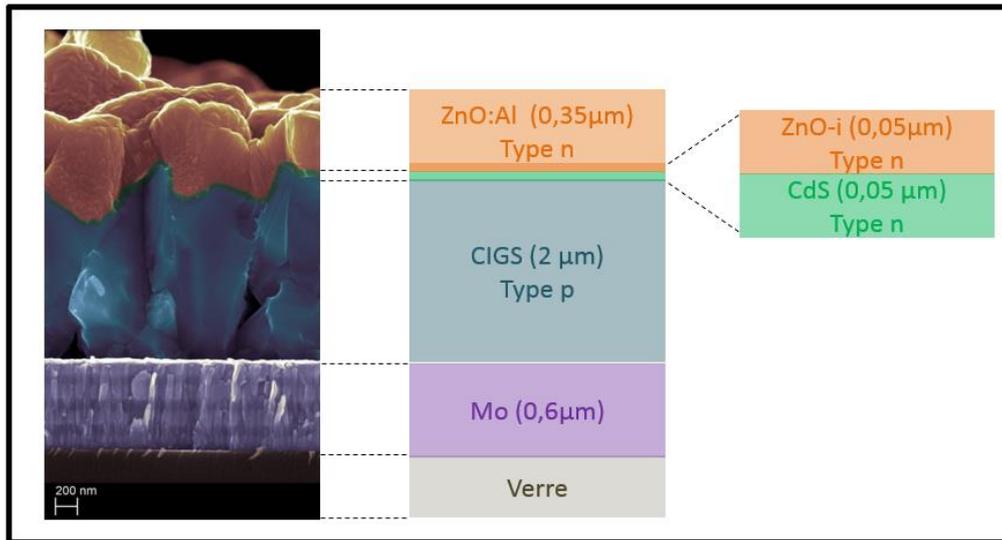


Figure 1.8 a) Image MEB [21] et b) structure d'une cellule photovoltaïque à base de Cu(In,Ga)Se₂.

Le substrat le plus répandu pour la fabrication des cellules CIGS est le verre sodocalcique (70-75 % SiO₂, 13-15 % de Na₂O, K₂O, MgO et de CaO en faibles quantités). Le reste des composés représente moins de 1 % de la composition totale. Le premier avantage connu de ce substrat est l'excellente adéquation entre son coefficient de dilatation thermique et celui du Mo. La diffusion du sodium issu de ce verre dans l'absorbeur en CIGS est très étudiée. En effet, le sodium modifie les propriétés de l'absorbeur et permet une amélioration nette des performances [22][23][24][25]. En outre, l'augmentation des applications nécessitant l'intégration de modules PV légers aux bâtiments (notamment sur les toitures de forme ondulée) a entraîné l'apparition de substrats flexibles, généralement à base de polymères (polyimide). Le record du monde sur ce type de substrat est de 20,4% [26].

Le contact arrière métallique des cellules CIGS, généralement en molybdène est déposé par pulvérisation cathodique. Ce matériau possède toutes les qualités requises pour réaliser un bon contact entre le substrat en verre et l'absorbeur. En effet, non seulement il a une excellente adhérence sur verre, mais il forme un très bon contact ohmique avec l'absorbeur [27][28]. Il a également une bonne conductivité ainsi qu'une bonne inertie chimique et mécanique lors de procédés utilisant des hautes températures [28][29]. Ces bonnes propriétés sont favorisées par la présence de la couche interfaciale de MoSe₂ formée in-situ. En particulier, il favorise la formation du contact ohmique à l'interface Mo/CIGS. L'épaisseur de cette couche interfaciale

peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres suivant l'épaisseur de la couche de Mo initiale et les conditions de sélénisation de l'absorbeur (durée, température de substrat). Par ailleurs, son orientation cristalline joue un rôle important dans les phénomènes de diffusion à l'interface Mo/CIGS, notamment celle du sodium. Ainsi, lorsque l'axe c de sa structure hexagonale est orienté parallèlement à la surface du molybdène, cela facilite la diffusion du sélénium et la vitesse de croissance de la couche elle-même [29]. Plus généralement, les propriétés de cette couche affectent les phénomènes de diffusion entre le substrat et le CIGS, notamment celle du sodium [30].

Malgré les bonnes propriétés du molybdène et de l'interface Mo/MoSe₂/CIGS, de nombreuses études sont réalisées pour le substituer par d'autres métaux (W, Cr, Ta, Nb, V, Ti et Mn), afin d'évaluer leur potentiel comme contact arrière ou pour augmenter le courant photo-généré dans les cellules CIGS ultraminesces [31][32]. En outre, l'utilisation de cellules CIGS bifaciales ou incluses dans des structures tandem a requis le développement de contacts métalliques semi-transparents, tels que l'ITO, le SnO₂ et le ZnO:Al [29][33] [34][35].

L'absorbeur des cellules est un matériau de structure chalcopyrite – le Cu(In,Ga)Se₂. Il s'agit d'un semi-conducteur intrinsèquement de type p lorsqu'il est préparé dans des conditions d'excès de sélénium. Il possède d'excellentes propriétés électroniques et optiques ($p = 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $E_g = 1,15 \text{ eV}$ et $10^4 < \alpha < 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour du CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ avec $x \approx 0,2 - 0,3$), en plus d'avoir un coefficient d'absorption élevé. La structure chalcopyrite peut être assimilée à une structure de type sphalérite (ZnS) dont les éléments du groupe I (Cu) et du groupe III (In ou Ga) se substitueraient de façon ordonnée aux éléments du groupe II (Zn) de la structure sphalérite. La Figure 1.9 présente la maille élémentaire du CIGS. Suivant le taux de gallium, le réseau cristallin du matériau subit des modifications. En effet, l'incorporation de gallium dans le CIGS se fait par substitution des atomes d'indium.

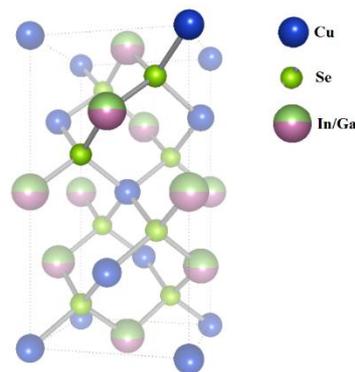


Figure 1.9 Représentation de la maille élémentaire du Cu(In,Ga)Se₂ [8].

Comme tout matériau chalcopyrite, les propriétés électroniques du CIGS dépendent de ses défauts intrinsèques. Parmi les défauts les plus importants, on retrouve essentiellement : 1) les défauts peu profonds de type accepteur causés par les lacunes de cuivre (V_{Cu}), 2) les défauts compensateurs de type donneurs causés par des lacunes de sélénium (V_{Se}) ou par la substitution d'atomes de cuivre par des atomes d'indium dans la structure cristalline du CIGS (In_{Cu}) et 3) les centres de recombinaison dont l'apparition est causée par la substitution d'atomes d'indium

par des atomes de cuivre dans la structure cristalline du CIGS (Cu_m). À la surface du CIGS, il existe des phases OVC - *Ordered Vacancy Compound* correspondant à une ségrégation de complexes neutres (Ex : $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$) de type $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}})$ en excès. Ces phases OVC peuvent être de type n et participer à la formation d'une homojonction avec le CIGS sous-jacent. L'ensemble de ces défauts affectent particulièrement la conductivité de type p du CIGS, ainsi que les recombinaisons à l'interface absorbeur/couche tampon.

La composition du matériau joue également un rôle clé dans l'obtention de bonnes performances. Actuellement, les meilleurs rendements de cellule sont obtenus pour des rapports Gallium/(Gallium + Indium), $\text{GGI} = [0,3 - 0,4]$ et Cuivre/(Gallium + Indium), $\text{CGI} = [0,8 - 0,9]$ [4][26][34]. Ces rapports influencent plus ou moins directement un certain nombre des propriétés du CIGS. Par exemple, le gap du matériau (homogène en composition) est lié empiriquement à son rapport GGI par la relation [36] :

$$E_g = 1,010 + 0,626x - 0,167x(1 - x) \quad (1.9)$$

Où x est le rapport GGI et 0,167 est un coefficient quadratique représentant le paramètre de courbure. Typiquement, le gap du CIGS varie entre 1,04 eV pour du CuInSe_2 pur et 1,67eV pour du CuGaSe_2 pur [10]. Cependant, sur le plan opto-électronique, la largeur de bande interdite optimale se situe entre 1,1-1,2 eV. Le contrôle de la composition – notamment du gradient de gallium- représente également un enjeu important, puisque celle-ci permet non seulement d'adapter la bande interdite de l'absorbeur mais aussi de réduire les phénomènes de recombinaison aux interfaces Mo/CIGS et CIGS/CdS [37][38][39]. À l'heure actuelle, la technique la plus répandue pour effectuer ce type d'absorbeur est la co-évaporation par procédé en trois étapes. Ce procédé est le plus utilisé actuellement en laboratoire car il permet d'obtenir de meilleurs rendements par rapport aux procédés en une et deux étapes [40][41][42].

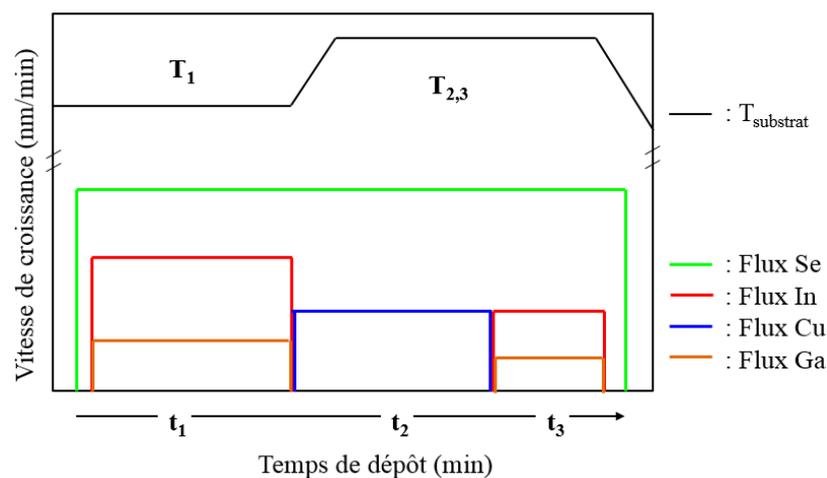


Figure 1.10 Exemple de procédé en trois étapes réalisé par co-évaporation [43].

La Figure 1.10 présente un exemple de procédé en trois étapes réalisé à partir de cette technique de dépôt. Durant la première étape, l'indium, le gallium et le sélénium sont évaporés simultanément à une température située entre 350 et 450°C, menant à la formation

d'(In,Ga)₂Se₃. Lors de la seconde étape, le cuivre et le sélénium sont évaporés et permettent la formation d'un dépôt riche en cuivre (CGI>1). Enfin, la dernière étape permet de ramener le taux de cuivre à des valeurs inférieures à 0,9 [43].

Cependant, bien que la co-évaporation soit la technique de dépôt la plus utilisée en laboratoire pour la synthèse de CIGS, une variété d'autres techniques de dépôt sont développées. La première est la pulvérisation cathodique car, contrairement à la co-évaporation, elle est plus simple à exploiter à grande échelle et donc plus adaptée aux procédés industriels [44][45]. Les procédés les plus anciens consistent à pulvériser le cuivre, le gallium et l'indium, puis à effectuer un recuit sélénisant et/ou sulfurisant. Cependant, ce procédé présente deux limitations importantes. (1) Il n'est pas possible de pulvériser une cible constituée de gallium seul, qui présente un bas point de fusion. Elle est remplacée par une cible de cuivre/gallium, mais le contrôle de la composition est plus complexe. (2) L'utilisation du H₂Se, toxique, fait appel à un équipement plus complexe et coûteux. C'est l'une des raisons pour lesquelles le procédé de co-évaporation/pulvérisation cathodique a été développé [46][47]. Ce procédé hybride est basé sur la pulvérisation des trois métaux pendant l'évaporation de sélénium. D'autres procédés tels que l'électrodépôt (rendement maximum 17%, Nexcis [48]) ou encore l'impression à jet d'encre sont également développés, tous deux afin de réduire les coûts de fabrication tout en répondant aux problématiques de la synthèse de CIGS à grande échelle [49][50]. Par ailleurs, la réduction du coût de fabrication de ces cellules passe également par une diminution de celui de leurs matières premières, en particulier de l'indium qui est rare et cher. Ceci permet d'envisager de nouvelles voies de synthèse, tel que le dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés [51].

Parallèlement, la découverte des effets du sodium et du potassium sur les performances des cellules CIGS ont permis deux évolutions majeures pour l'obtention de cellules à hauts rendements. En 1993, ce sont d'abord les effets positifs du sodium (contenu dans le verre sodocalcique) qui ont été mis en évidence [23]. En diffusant, le sodium peut réagir directement avec les éléments de l'absorbeur et former un composé complètement différent tel que le Na(In_{1-x}Ga_x)Se₂. Par ailleurs, il peut également remplacer un ou plusieurs éléments dans la structure cristalline du CIGS et former des défauts Na_{Cu}, Na_{In}, Na_{Ga} et/ou Na_{Se}. Ils permettent de renforcer le type p du CIGS [24][25]. Plus récemment, c'est l'ajout de potassium par traitement du CIGS au fluorure de potassium (KF) qui a montré des effets bénéfiques [26]. Ce traitement donne lieu à des réactions d'échange ioniques à la surface de l'absorbeur (K↔Na) et durant la formation de la couche tampon (Cu↔Cd). Ces dernières permettraient la formation d'une homojonction p-n dans l'absorbeur [26].

La couche tampon classique des cellules CIGS est une couche de sulfure de cadmium (CdS) dont l'épaisseur varie entre 30 et 60 nm. Cette couche est traditionnellement déposée par dépôt par bain chimique (CBD). Le CdS est un matériau qui possède toutes les propriétés requises pour pouvoir réaliser l'hétérojonction de la cellule. En effet, il s'agit d'un semi-conducteur de type n, à la fois transparent et conducteur. Son utilisation intensive comme couche tampon dans les cellules à base de CIGS est due à la haute reproductibilité et à la stabilité des cellules formées à partir de l'hétérojonction CIGS/CdS. Le dépôt chimique en solution du

sulfure de cadmium est maintenant bien connu [52][53][54]. Il est préparé en solution à 60-70°C avec de la thiourée ($SC(NH_2)_2$) comme source d'ions sulfures, une solution ammoniacale comme solution tampon et de sels tels que le $Cd(C_2H_3O_2)_2$, le $CdCl_2$, le CdI_2 , ou le $CdSO_4$:



Les propriétés cristallines du CdS sont également particulièrement adaptées aux CIGS. Par exemple, le CdS croît de façon épitaxiale sur le CIGS, grâce au parallélisme entre le plan (112) du CIGS et les plans (111) et (002) de sa structure hexagonale [52][53]. Le désaccord de maille avec le CIGS est donc très faible, variant de 3,31 Å pour du $CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se_2$ à 3,28 Å pour du $CuIn_{0,5}Ga_{0,5}Se_2$. D'autre part, l'utilisation du CdS permet la diffusion de cadmium au niveau des lacunes de cuivre de la surface du CIGS, les deux atomes ayant la particularité d'avoir des rayons ioniques très proches (Cd^{2+} : 0,97 Å et Cu^+ : 0,96 Å) [55]. Ceci permet notamment un dopage du CIGS à l'interface couche tampon/absorbeur. Le phénomène inverse est également observé, puisque le cuivre contenu dans le CIGS diffuse facilement vers le CdS, menant à la formation d'une fine homojonction à l'interface CIGS/CdS [57]. Ces mécanismes d'interdiffusion sont connus pour leur impact favorable sur les performances et la stabilité des cellules CIGS. Enfin, le CdS permet également de protéger l'absorbeur des procédés de pulvérisation cathodique utilisés pour le dépôt des couches fenêtres supérieures.

Cependant, à cause de sa faible largeur de bande interdite (2,4 eV), des pertes existent à l'interface, dues à la recombinaison des porteurs minoritaires. L'absorption par le CIGS est donc limitée dans la partie bleue du spectre solaire – aux faibles longueurs d'ondes. En regard des enjeux environnementaux, des problématiques de recyclage des modules et de sa toxicité, des couches tampons sans cadmium sont développées [58]. Ces matériaux seront présentés de façon plus détaillée dans la section suivante (Cf § 1.1.3.2).

Les couches fenêtres des cellules CIGS sont généralement au nombre de deux : le ZnO-i (dopage intrinsèque) et le ZnO:Al (dopage extrinsèque à l'aluminium). Celles-ci doivent être très transparentes, permettre la création d'une interface couche fenêtre/couche tampon/absorbeur ayant le moins de recombinaisons possibles et limiter l'influence des shunts et autres effets de bord qui pourraient se produire à la jonction. Bien qu'il existe une variété de matériaux OTC (Oxyde Transparent Conducteur – *TCO en anglais*) possibles - SnO_2 , $In_2O_3:Sn$ (ITO) et ZnO – c'est le ZnO qui a finalement été retenu. En effet, la fabrication du SnO_2 se fait généralement à haute température, ce qui restreint le nombre de dispositifs pouvant convenir pour ce type de procédé, puisque les propriétés du CdS se dégradent à partir de 200-250°C [57]. En revanche, si celui-ci est substitué par une autre couche tampon ayant de bonnes propriétés à haute température, il devient possible de l'envisager. Dans le cas de l'ITO, c'est le coût des matières premières utilisées pour la synthèse qui est plus élevé (coût de l'indium) que celui du ZnO. Par ailleurs, l'utilisation de la couche de ZnO-i, toujours en débat, peut être attribuée aux approches suivantes :

- Celle-ci permet de passiver les inhomogénéités électriques et notamment les centres de recombinaison locaux grâce à son caractère plus isolant [60]

- Quand il n'y a pas d'effet prouvé sur les propriétés électroniques des cellules, cette couche, grâce à ses propriétés structurales, agit néanmoins comme une couche de germination pour la couche de ZnO:Al. [61]
- Elle permet également d'améliorer la stabilité dans le temps des cellules [62]

Dans la plupart des études, elle confère donc un avantage, bien que dans certains cas son intérêt n'ait pas été prouvé [63]. Le procédé de dépôt le plus répandu pour la synthèse des couches fenêtres est la pulvérisation cathodique. Généralement, le ZnO-i a une épaisseur située entre 50 et 100 nm, tandis que le ZnO:Al a une épaisseur d'environ 300 nm. Le ZnO:Al a la particularité d'avoir une très faible résistivité ($\approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$).

Cependant, ces deux couches fenêtres ne sont pas toujours adaptées aux nouveaux matériaux utilisés pour les couches tampons et l'on voit de plus en plus l'émergence de nouvelles couches fenêtres. Il existe une variété de couches fenêtres alternatives utilisées dans les cellules à base de CIGS : ITO, (Zn,Mg)O, ZnO:B, ZnO:Al.

Parmi elles, le (Zn,Mg)O a reçu une attention particulière, notamment parce que les couches fenêtres qui présentent le plus d'intérêt sont celles dont on peut modifier la composition. En effet, suivant la couche tampon utilisée, il est souvent nécessaire d'adapter la couche fenêtre pour pouvoir ajuster l'alignement de bande à l'interface couche tampon/couche fenêtre. Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de cellules CIGS/Zn(O,S) qui nécessitent une couche fenêtre de (Zn,Mg)O [64][65][66].

Le ZnO:B est également utilisé comme couche fenêtre avec le Zn(O,S). Celui-ci a été envisagé pour la première fois comme matériau alternatif au ZnO:Al dans les cellules CIGS [67][68][69][70]. Bien que largement utilisé, le ZnO:Al possède une faible transmission optique dans le proche infrarouge, notamment à cause de l'absorption par les porteurs libres. De plus, le dépôt de ZnO:Al par pulvérisation cathodique présentait l'inconvénient de nécessiter de hautes températures pour pouvoir obtenir de faibles résistivités, ce qui n'est plus le cas actuellement. Cependant, bien qu'il y ait une équivalence entre leurs propriétés électriques, le ZnO:B est plus transparent ($T > 80\%$) dans l'infrarouge.

1.1.3.2. Problématiques et état de l'art sur les couches tampons

Dans la section précédente, nous avons vu que la principale limitation du CdS était son faible gap optique. Il existe actuellement de nombreuses couches tampons alternatives. Actuellement, le rendement de conversion maximum atteint pour les cellules avec une couche de Zn(O,S) est de 21% [3], alors que ce rendement est de 21,7% [4] pour des cellules issues d'une structure traditionnelle basée sur une hétérojonction CIGS/CdS. Le Tableau 1-1 présente un récapitulatif des couches tampons existantes et leurs rendements de conversion maximum suivant la technique de dépôt.

Tableau 1-1 Récapitulatif des rendements de conversion maximum pour les cellules utilisant des couches tampons alternatives.

Couche tampon	Méthode	Couche fenêtre	η (%)	Couche antireflet	Référence
Zn(O,S)	ALD	(Zn,Mg)O/ZnO:Al	18,1	Oui	[71]
		ZnO-i/ZnO:Al	18,5	Oui	[72]
		ZnO-i/ZnO:B	18,7	Oui	[73]
In ₂ S ₃		ZnO-i/ZnO:Al	16,4	Non	[1]
Zn _{1-x} Sn _x O		ZnO-i/ZnO:Al	18,2	Oui	[74]
(Zn,Mg)O		ZnO:Al	18,1	--	[65]
Zn(S,O,OH)	CBD	(Zn,Mg)O/ZnO:Al	21	Oui	[64]
		(Zn,Mg)O/ZnO:Al	19	Oui	[66]
		ZnO:B	19,7	Oui	[75]
		ZnO-i/ZnO:Al	18,6	Non	[76]
		ZnO:Al	18,5	Oui	[77]
In(S,O,OH)		ZnO	15,7	Oui	[2]
Zn(O,S)	Sputtering	ZnO:Al	18,3	Oui	[78]
	Sputtering réactif	ZnO:Al	13,7	Non	[79]
(Zn,Mg)O	Sputtering	ITO	16,2	Oui	[80]
In _x S _y	Evaporation	ZnO-i/ZnO:Al	17,1	Oui	[66]
In _x S _y	ILGAR	ZnO-i/ZnO:Al	16,1	Oui	[81]

Parmi les techniques de dépôt utilisées, celle permettant d'obtenir les meilleurs rendements de conversion est le dépôt chimique en solution (*Chemical Bath Deposition – CBD* en anglais). Cette technique de dépôt, déjà largement employée pour le dépôt de CdS, est très utilisée car elle permet de déposer sur de très grandes surfaces. La seconde technique la plus utilisée pour le dépôt des couches tampons sans cadmium est le dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés – ALD. Nous le verrons en détail dans la section 1.2, l'ALD est une méthode de dépôt permettant le contrôle des propriétés et de la composition des matériaux sur de grandes surfaces. Par exemple, l'Université d'Uppsala développe déjà de nombreux procédés de fabrication *inline* de cellules CIGS avec des couches tampons alternatives. Le record du monde actuel avec cette technique de dépôt est de 18,7% à partir d'une cellule Mo/CIGS/Zn(O,S)/ZnO-i/ZnO:B [82]. Avec la CBD et l'ALD, on retrouve la pulvérisation cathodique, l'évaporation et l'ILGAR (*Ion Layer Gas Reaction* en anglais).

De nombreux enjeux doivent être pris en compte lors de la fabrication de l'hétérojonction :

- *La technique de dépôt utilisée.* Celle-ci doit être préférentiellement adaptée à la croissance de matériaux sur grandes surfaces, mais doit aussi permettre une couverture complète de la surface du CIGS, dont la rugosité peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Par ailleurs, le choix de la technique de dépôt va également imposer des limitations quant aux propriétés du matériau, mais également sur le comportement de la jonction. Par exemple, il a été démontré que la

concentration de cuivre à l'interface absorbeur/couche tampon variait beaucoup durant la synthèse même de la couche tampon, entraînant des modifications du diagramme de bande d'énergie [83].

- *Les propriétés de la couche tampon.* Outre, les propriétés de base qui ont été décrites précédemment, les propriétés optoélectroniques de l'interface jouent un rôle clé. En effet, il a été montré qu'un matériau n'est éligible comme couche tampon que si l'alignement de bande, en particulier l'écart de bande de conduction à l'interface couche tampon/absorbeur ΔE_c était compris entre 0 et 0,4 eV [84][83]. Le CdS possède naturellement les propriétés optoélectroniques adaptées pour l'hétéro-interface CIGS/CdS/ZnO, ce qui n'est pas forcément le cas pour les autres couches tampons. Leurs propriétés doivent être souvent modulées pour pouvoir obtenir l'alignement de bande le plus approprié. Cela est possible en ajustant les paramètres de croissance ou par dopage extrinsèque. La dernière solution étant à l'heure actuelle la plus répandue. En effet, comme nous l'avons vu dans le Tableau 1-1, la tendance consiste à utiliser des matériaux ternaires pour le remplacement du CdS.

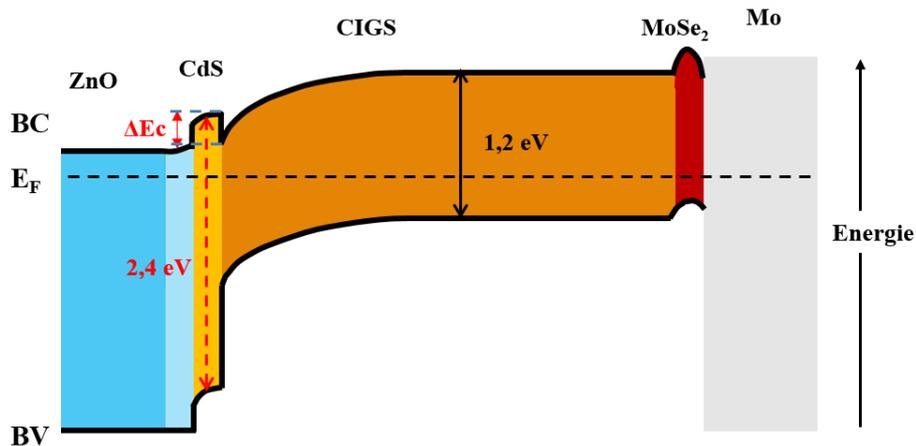


Figure 1.11 Schéma du diagramme de bande dans les cellules photovoltaïques à base de CIGS

La Figure 1.11 présente le diagramme de bande des cellules CIGS. L'écart de bande de conduction est défavorable dans les situations suivantes :

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

- *Les mécanismes indirects induits par l'hétérojonction.* Parmi les phénomènes bien connus à la jonction couche tampon/absorbeur, on retrouve l'interdiffusion. Nous avons vu dans la section 1.1.3.1, que des mécanismes d'interdiffusion se produisaient entre le CdS et le CIGS,

notamment par diffusion du cadmium dans les lacunes de cuivre [56]. Ces mécanismes favorables doivent être compensés par d'autres effets s'ils n'existent pas naturellement avec les autres couches tampons utilisées. En effet, comme nous l'avons précisé précédemment, ils favorisent l'obtention de bonnes performances et la stabilité des cellules.

Dans le Tableau 1-1, nous avons vu que les principales couches tampons alternatives utilisées étaient le sulfure d'indium – In_2S_3 , l'oxysulfure de zinc – $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, l'oxyde zinc dopé au magnésium – $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ et l'oxyde de zinc dopé à l'étain – $(\text{Zn},\text{Sn})\text{O}$. Cette sélection restreinte s'est faite sur la base de leurs propriétés, très favorables pour la plupart, mais également de leurs limitations. Dans les chapitres 3 et 4, nous reviendrons en détail sur les propriétés et les caractéristiques de ces matériaux, en particulier l' In_2S_3 et le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ qui seront largement étudiés au cours de cette thèse.

1.1.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté un état de l'art sur le photovoltaïque. Dans la première partie, nous avons vu qu'après une année 2012 particulièrement difficile, notamment à cause de la fermeture de plusieurs entreprises historiques, le secteur est resté néanmoins dans une dynamique positive en termes de capacités photovoltaïques installées. Alors que le nombre d'installations photovoltaïques en Europe et en particulier en Allemagne avait progressé considérablement dans les années 2000, aujourd'hui c'est la Chine et le Japon qui se distinguent grâce aux politiques favorables mises en place. D'autre part, nous avons vu que parmi les filières développées, la filière du silicium qui avait connu un essor rapide dès ses débuts, continue à dominer par la proportion de modules qui sont installés (près de 90% du marché). Dans la filière des modules à base de cellules en couches minces, le développement de modules CIGS ne s'est fait qu'à la fin des années 90. Bien que le marché est dominé par la filière CdTe, la filière CIGS connaît actuellement un développement soutenu. En outre, d'autres filières ont vu le jour. Parmi elles, les cellules à base de pérovskites, dont les rendements ont atteint plus de 20% en seulement 3 ans.

Nous avons également présenté les cellules à base de CIGS en étudiant les propriétés de chaque couche constituant l'empilement et les enjeux qui leur sont associés. En ce qui concerne la couche tampon, nous avons vu que les matériaux alternatifs au CdS étaient essentiellement des ternaires, parce qu'il est possible de modifier leurs gaps optiques et également d'ajuster l'alignement de bande à l'interface absorbeur/couche tampon. Outre leurs propriétés, nous avons vu que des mécanismes induits à la jonction, notamment les phénomènes d'interdiffusion pouvaient jouer un rôle clé dans l'obtention de bonnes performances. Ceci ayant été démontré dans le cas du CdS, il serait intéressant de pouvoir reproduire ce type de mécanismes favorables avec les autres couches tampons. Parmi elles, bien que $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ et l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ montrent de bonnes performances (21% pour une jonction CIGS/ $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ -CBD), des progrès restent encore à faire en termes de performances, de reproductibilités et de stabilité. En considérant l'ensemble des procédés développés, l'ALD semble être une technique de dépôt particulièrement adaptée pour faire face à ces problématiques. Dans la suite, nous allons revenir sur la synthèse de couches minces par ALD.

1.2.Synthèse de couches minces par ALD

1.2.1. Introduction

Cette thèse s'articule autour de deux procédés : le dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés *activé thermiquement* et *activé par plasma*. En effet, la synthèse des couches minces a été envisagée systématiquement en faisant un parallèle entre ces deux techniques de dépôt. Aussi, cette section présente l'historique, les principes, les caractéristiques et les problématiques qui leur sont associés. Les fondamentaux sur la physique des plasmas seront également abordés plus en détail dans la section 1.2.3 afin de comprendre les enjeux liés à leur utilisation.

1.2.1.1. Historique et domaines d'application de l'ALD

1.2.1.1.1. Présentation de l'ALD

Le dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés – *Atomic Layer Deposition (ALD)* est une variante du dépôt chimique en phase vapeur – *Chemical Vapor Deposition (CVD)* [85]. Les premiers travaux associés à cette méthode de croissance sont connus sous l'intitulé de « Molecular layering » et ont été effectués par Aleskovski *et al* dans les années 1960 [86]. L'origine de cette technique est encore à éclaircir [87]. Dès 1977, la technique de dépôt a été fortement associée à Tuomo Suntola, qui a été le premier à déposer un brevet sur la méthode de synthèse de couches minces par cette voie [88]. L'ALD sera dans un premier temps appelé *Atomic Layer Epitaxy* [89]. Elle permet la croissance de couches minces diélectriques et polycristallines ayant des propriétés uniques, ceci par un contrôle précis de leur vitesse de croissance, de leur composition et de leur microstructure, même sur des structures à fort rapport d'aspect. En effet, le procédé ALD consiste à exposer une surface à deux précurseurs de façon séquentielle et répétée, afin de pouvoir former un matériau par réaction entre le second précurseur et la monocouche formée lors de l'exposition du premier précurseur. Son principal inconvénient est sa faible vitesse de croissance.

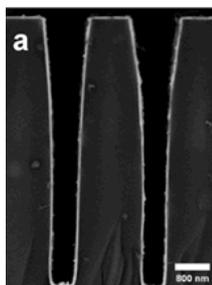


Figure 1.12 Etude de la conformité d'un procédé ALD $\text{SbCl}_3\text{-(Et}_3\text{Si)}_3\text{Sb}$. Image FESEM en section d'une couche mince d'antimoine synthétisée sur des tranches à fort rapport d'aspect [90].

La Figure 1.12 présente une image FESEM (Field Emission SEM) en section d'une couche mince de Sb déposée sur des tranches à fort rapport d'aspect. Celle-ci montre qu'il est possible de synthétiser des couches conformes même si elles sont très fines.

Bien après sa création, l'ALD a subi des évolutions pour faire face à l'augmentation croissante de ses applications, ainsi que son utilisation dans l'industrie. En effet, vers le milieu des années 80, de nombreux efforts ont été réalisés pour développer des techniques permettant l'activation des surfaces. Ces traitements de surface étaient nécessaires pour la synthèse du silicium épitaxié ou encore de nombreux semi-conducteurs III-V (Ex : GaAs). Parallèlement, la diminution des températures de croissance des couches minces et l'augmentation des vitesses de dépôt sont devenues des enjeux importants dans les procédés ALD. Ainsi se développa l'ALD assisté par plasma – *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition* (PE-ALD). Les premiers travaux se rapportant à ce procédé ont débuté en 1990 [91]. Ils ont été réalisés pour stimuler la croissance de couches minces de GaAs par réactions de dissociation dans un plasma d'hydrogène. Bien que ces travaux n'aient pas reçu beaucoup d'attention, le procédé devient connu vers la fin des années 90 avec le dépôt d'un brevet sur la méthode [92]. Par la suite, les premiers dépôts PEALD de titane (Ti) et tantale (Ta) purs via plasma d'hydrogène ont été démontrés à IBM.

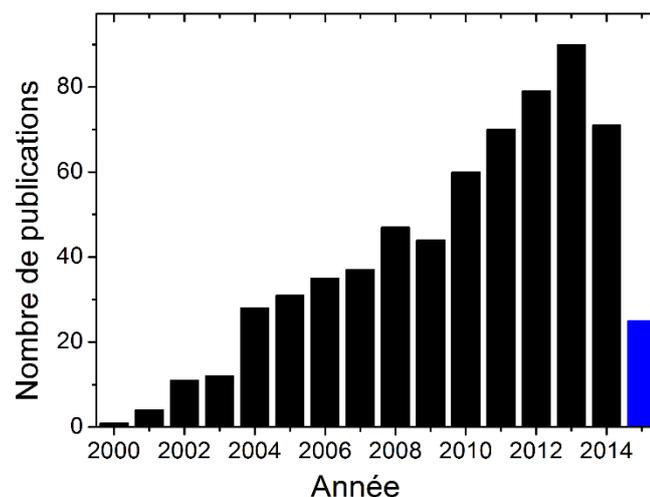


Figure 1.13 Evolution du nombre de publications relatives au dépôt par PEALD. L'année 2015 est en bleu. Issu du *Web of science citation report* (Mai 2015).

La Figure 1.13 présente l'évolution des publications relatives au procédé PEALD. Leur nombre est en constante augmentation depuis le début des années 2000. Une légère baisse a été observée en 2014. Cependant, la technique est en plein essor ainsi que le nombre de ses applications, tout comme pour l'ALD thermique. Dans la prochaine section, nous allons présenter l'évolution des applications de l'ALD et leurs utilisations en laboratoire et dans l'industrie. En fin de section (Cf §1.2.4), nous verrons les avancées technologiques qui ont permis leur progression, notamment en ce qui concerne les équipements utilisés pour la synthèse par ALD.

1.2.1.1.2. Développement de l'ALD et de ses applications

Le Tableau 1-2 présente les domaines d'application de l'ALD dans la recherche académique et industrielle. Parmi eux, la microélectronique se distingue comme domaine d'application historique de l'ALD. Autrefois application émergente, les activités du photovoltaïque liée à l'ALD sont en plein essor. Dans la suite, nous allons présenter le développement des différents domaines d'application de l'ALD.

Historiquement, l'ALD a été utilisé dès les années 70 pour la fabrication de couches minces dans les *dispositifs d'affichage* électroluminescents, qui seront industrialisés pour la première fois (en Finlande notamment) en 1983 [93]. La technique de dépôt va également être utilisée pour les écrans LCD (Liquid Crystal Display), car elle permet de synthétiser des couches minces à base d'oxyde sur des surfaces de grande dimension et à fort rapport d'aspect. Plus récemment, elle a été utilisée dans la fabrication de couches barrières et de couches de passivation pour des écrans flexibles à base d'OLED (Organic Light Emitting Diodes). Même en mesurant seulement quelques dizaines de nanomètres, les matériaux (Ex : Al_2O_3) utilisés renforcent les propriétés barrières des substrats en plastique. La synthèse de couche de passivation pour les OLED fait partie (avec le photovoltaïque) des premières applications ayant mené au développement de l'ALD spatial (Cf §1.2.4.4).

La microélectronique est l'une des applications les plus importantes de l'ALD, tant par sa présence dans le secteur académique que dans l'industrie. Le développement du domaine des semi-conducteurs et en particulier la miniaturisation de ces derniers ont été à l'origine de sa croissance. L'ALD s'est développé dans ce secteur car il y avait une nécessité de synthétiser des couches sur des structures (tranches, des cylindres, etc.) à fort rapport d'aspect (50 à 100), notamment dans la fabrication des DRAMs (Dynamic Random Access Memories). En parallèle, ces dispositifs électroniques nécessitaient des oxydes ayant de fortes constantes diélectriques, ce qui est également l'un des nombreux avantages que conférait la synthèse par ALD. Ainsi, le SiO_2 nitruré déposé par CVD (constante diélectrique - $\epsilon_r \approx 5$) a été progressivement remplacé par l' Al_2O_3 ($\epsilon_r \approx 9$), le $\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ ($\epsilon_r \approx 10-15$) déposés par ALD pour les condensateurs les plus anciens (MIS) ou au ZrO_2 ($\epsilon_r \approx 40$) pour les plus récents (MIM). Samsung continuait encore les recherches sur ces condensateurs en 2007 [94].

L'industrie de la microélectronique a également eu besoin de matériaux pour la fabrication des portes diélectriques high-k et des portes métalliques des transistors de type MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), CMOS (Complementary - MOS), etc. Les recherches sur ces portes high-k ont commencé vers la fin des années 90 et se sont poursuivies jusqu'en 2007, jusqu'à leur implémentation dans des lignes industrielles à grande échelle pour la fabrication de microprocesseurs. Les principaux enjeux dans la fabrication des high-k consistent à accroître l'uniformité des couches, réduire le nombre de microcavités et réduire l'épaisseur, ce qui n'est possible que par ALD. Intel a d'ailleurs introduit en 2007 un procédé ALD à sa ligne de production, ce qui a permis de diminuer la taille des points de connexion de leurs dispositifs électroniques de 65 à 45 nm [94].

Tableau 1-2 Domaines d'application de l'ALD dans les secteurs académique et industriel. Les « p » désignent les matériaux synthétisés par ALD assisté par plasma.

	Applications académiques	Applications industrielles
Affichage		
-Dispositifs d'affichage électroluminescents	[95]	[98]
-Ecrans à cristaux liquides à base de transistors en couches minces	[96]	[99][100]
-Encapsulation de diodes électroluminescentes organiques (OLED)	[97]	[101][102] _p
Microélectronique – Circuits intégrés		
Mémoire :		
-Condensateurs diélectriques/métalliques pour DRAM, SRAM, etc.	[104]	[110][111]
-Mémoires non volatiles RRAM, PCRAM	[105]	[112]
Transistors - Microprocesseurs :		
-Portes diélectriques high-k à base d'oxyde pour transistors plan (CMOS, NMOS, PMOS, MOSFET) et 3D (FinFET)	[106]	[113]
-Portes métalliques – électrode de contact dans les transistors plan (NMOS, PMOS, FinFET)		[114][115]
Autres applications pour circuits intégrés		
-Espaceurs sacrificiels pour les SDDP pour la structuration dans les circuits intégrés,	[107] _p	[116][117]
-Condensateurs radio-fréquence et linéaires,		[118] _p
-Connections et barrières électriques de type TSV,	[108]	[119][120]-
-Barrières de diffusion et couche d'adhésion en cuivre pour interconnexions	[109]	[121] _p
MEMS/NEMS		
- Têtes magnétiques de lecture/écriture		[122][123]- [124] _p
Energie		
Piles à combustibles		
-Couches catalytiques pour les électrodes	[126][127]	[136][137] _p
Dispositifs photovoltaïques		
-Couches de passivation dans les cellules c-Si	[128]	[138] [139] _p
-Couches absorbeur/tampons/fenêtres/encapsulation dans les cellules CIGS et CZTS	[129][130]	[140] [139] _p
-Absorbeurs dans les cellules tandem III-V et a-Si:H/ μ c-Si		
-Couches barrières/photo-anode dans les cellules Grätzel	[131]	[141]
-Couches d'encapsulation/barrière dans les cellules organiques	[132]	[139] _p
- Couches de confinement et quantum dots pour les cellules à base de QDs	[133]	
-Couches antireflets		
Electrodes pour batterie	[134][135]	[142]
Applications émergentes		
Nanomatériaux		
-Nanolaminates	[105]	[146]
-Nanofils, nanotubes (dont graphène)	[143][144]-	[100][147][14
-Nano-objets	[145]	8] _p
-Dispositifs opto-électroniques	[93]	

L'ALD est également utilisé dans la fabrication d'autres dispositifs électroniques tels que les condensateurs linéaires et radiofréquence, les barrières de diffusion et d'adhésion en cuivre. On retrouve également des procédés PEALD pour la fabrication des couches sacrificielles en SiO₂ des SDDP (Spacer Defined Double Patterning), utilisés notamment pour la structuration des circuits-intégrés. La technique de dépôt permet d'obtenir à la fois les propriétés optiques, mécaniques et la rugosité souhaitées tout en permettant de graver.

Dans le domaine des *MEMS et des NEMS* (resp. Micro et Nano Electromechanical System), les industriels ont reconnu l'intérêt de l'ALD pour la réalisation de têtes magnétiques en lecture et écriture, notamment car la technique de dépôt permet de synthétiser de façon uniforme et rapide l'Al₂O₃ inclu dans leur fabrication.

Parmi les applications émergentes, l'étude des *nanomatériaux* s'étend de façon transversale sur plusieurs domaines d'applications de l'ALD : portes et couches de passivation dans les transistors FET (Field Effect Transistors), absorbeur CuInS₂ très fins pour les cellules solaires 3D (cellules solaires inorganiques ETA – Extremely Thin Absorber), nanotubes de carbone pour la réalisation de transmetteurs électromécaniques (capteur), etc. [93]. Le développement de ces applications a commencé au début des années 2000 et elles sont essentiellement présentes en milieu académique. Cependant, la course à la miniaturisation du domaine de la microélectronique devrait permettre leur utilisation dans les procédés industriels. Sharp synthétise déjà des nanolaminates Al₂O₃/HfO₂ pour la fabrication des portes diélectriques des condensateurs [146], tandis que Samsung utilise des nanotubes de carbone pour fonctionnaliser les parois de transistors FET [100]. Parallèlement, la synthèse par ALD de nanomatériaux commence à se développer dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que les cristaux photoniques. Purement académique, les recherches se focalisent sur le revêtement de ces structures complexes, comme sur la synthèse du matériau actif (TiO₂, Ta₃N₅, etc.) ou celle de couches sacrificielles (ZnS, Al₂O₃) par ALD [93].

Jusqu'ici nous avons vu de nombreuses applications de l'ALD et de l'ALD assisté par plasma, excepté celle de l'*énergie* qui regroupe un certain nombre de domaines d'activités tels que les piles à combustible, les cellules solaires et les batteries [125]. Dans les piles à combustible, les couches catalytiques métalliques extrafines (Ex : Pt) synthétisées par ALD sont utilisées pour recouvrir les électrodes (anode et cathode). Cela permet d'améliorer les réactions d'échanges à la surface de celles-ci, la diffusion des ions et finalement leur coût. Dans les batteries, les couches minces fabriquées par ALD sont utilisées pour le revêtement des électrodes ou comme séparateur de batterie. Mais de toutes les applications que l'ALD peut avoir dans le domaine de l'énergie, le photovoltaïque est sans aucun doute celle pour laquelle il a pris le plus d'importance. Dans la prochaine section, nous allons revenir sur les applications de l'ALD dans ce domaine.

1.2.1.1.3. L'ALD dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques

En quelques années, l'ALD a connu un fort développement dans le domaine du PV, notamment dans les milieux académiques. Le nombre de publications faisant état de son

utilisation pour le PV est en constante augmentation. Les enjeux liés à son utilisation sont également nombreux puisqu'elle doit devenir compétitive par rapport à d'autres techniques de dépôt déjà bien établies (Ex : pulvérisation cathodique) en termes de coût et de temps. Pour se développer dans le domaine et au niveau industriel, il a fallu prouver que son utilisation était essentielle pour l'obtention de bons, voire meilleurs rendements de conversion par rapport aux autres techniques de synthèse. Il existe plusieurs revues récapitulant les diverses applications de l'ALD pour le photovoltaïque [94][125][149][150]. Dans la suite, il s'agit d'en présenter quelques aspects.

L'ALD est utilisé dans une variété de filières du photovoltaïque depuis le début des années 90. Sa première application dans ce domaine fut pour la conception de couches minces dans les cellules photovoltaïques à multijonctions [151]. Ces études ont été réalisées par Bedair *et al* en 1994 et ont permis d'effectuer la synthèse de matériaux absorbeurs tels que le GaAs, l'AlGaAs ou encore l'AlAs. Très peu de temps après, l'ALD a été utilisé pour la fabrication de couches tampons ZnSe et de couches fenêtres de ZnO:B pour les cellules à base de CIGS [152][153]. Cependant, dans le cas du ZnO:B, le procédé MOCVD lui est préféré à cause des rendements qu'il permet d'obtenir [82]. Dans la filière CIGS, l'ALD est maintenant couramment utilisé pour la synthèse de couches tampons et de couches fenêtres (cf § 1.1.3) au niveau académique. D'autre part, l'entreprise Nanosolar (fermée en 2013) qui était spécialisée dans la fabrication de cellules CIGS avait développé un procédé de synthèse de l'absorbeur par ALD [140]. Ces recherches n'en sont encore qu'à leurs débuts [51][154].

L'une des utilisations notables de l'ALD est la réalisation de couches de passivation dans les cellules c-Si. En effet, il existe de très nombreuses pertes électroniques aux interfaces entre les couches dans les cellules c-Si. Ainsi, afin de les réduire, l'une des approches consiste à utiliser des couches de passivation. En vue de la diminution progressive de l'épaisseur de ces cellules ($e < 150 \mu\text{m}$) et de leur développement sur flexible, le contact arrière métallique en aluminium réalisé par sérigraphie doit être remplacé par une fine couche de passivation. L'un des matériaux les plus prometteurs est l' Al_2O_3 , dont la synthèse par ALD est connue et maîtrisée [155]. D'ailleurs, l'utilisation de tels procédés dans l'industrie [138] a nécessité le développement de l'ALD spatial et font partie des premières applications à utiliser ce type de technologie.

En plus d'être adaptée pour la passivation des interfaces, l' Al_2O_3 synthétisé par ALD est également très utilisé pour l'encapsulation des cellules photovoltaïques. Parmi elles, il y a en plus des cellules à base de CIGS les cellules organiques. Les propriétés des couches minces Al_2O_3 -ALD permettent aux cellules d'être aussi bien protégées de l'oxygène et de l'eau que si elles étaient recouvertes par un verre épais. Ainsi, dans la plupart des cas, les rendements de conversion restent identiques [156][157].

Dans les cellules à colorant, l'ALD permet la fabrication de couches barrières - Al_2O_3 et TiO_2 qui servent à limiter les recombinaisons à l'interface entre la photo-anode et l'électrolyte. En pratique, la couche barrière va augmenter la longueur de diffusion des électrons

situés dans la photo-anode. Cependant, celle-ci aura également pour conséquence de limiter l'injection de charges depuis l'électrolyte jusqu'à l'intérieur de l'anode [149].

Par ailleurs, parmi les applications émergentes du photovoltaïque, l'ALD est utilisée pour réaliser des nanotubes de carbone, permettant de faciliter le transport des porteurs de charge et/ou de réaliser des cellules à géométrie submicronique dans tout type de cellules photovoltaïques en couches minces [158]. Le procédé est également utilisé pour le confinement dans les cellules solaires à base de quantum dots [133] ou à base de pérovskite [159][160]. Ces applications sont encore très récentes (années 2010).

1.2.2. Principe de l'ALD thermique

1.2.2.1. L'ALD thermique

En ALD, le contrôle séquentiel de la croissance est basé sur les réactions de saturation en surface pour chacun des réactifs. Les conditions de saturation sont liées à la pression des réactifs dans la phase vapeur et à la cinétique des réactions en surface.

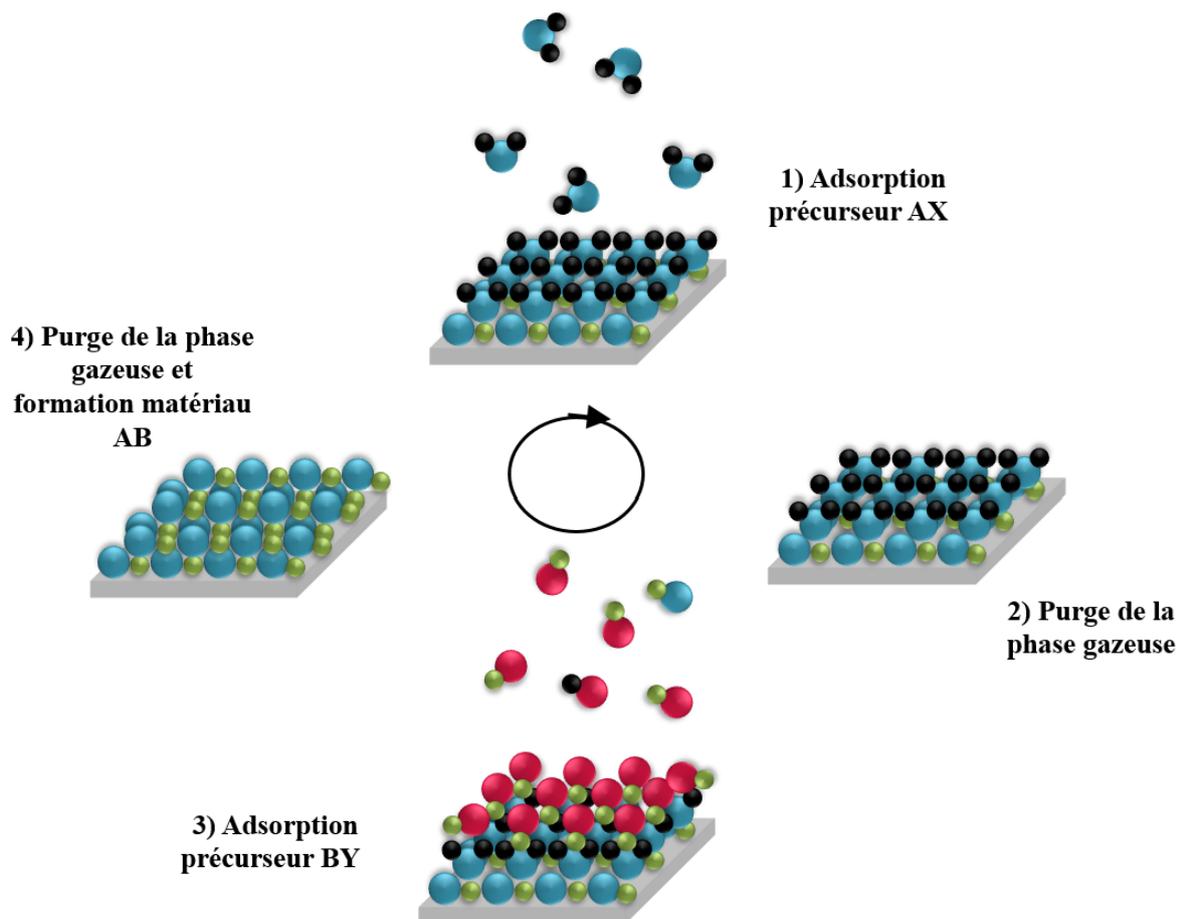


Figure 1.14 Principe du dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés. Représentation d'un cycle ALD. AX et BY sont des précurseurs dont les ligands sont respectivement X et Y.

Si les réactifs utilisés sont des constituants du matériau qui doit croître, les réactions de surface sont des réactions additives et la condition nécessaire pour obtenir une saturation des monocouches formées est qu'il n'y ait pas de condensation des réactifs. Pour cela, la première condition est que les précurseurs puissent être volatilisés. Ensuite, la seconde condition est que le procédé soit activé en température, d'où l'utilisation du terme « thermique » pour qualifier l'ALD. La Figure 1.14 présente le principe de l'ALD. Le procédé est basé sur la répétition de cycles s'effectuant de la manière suivante :

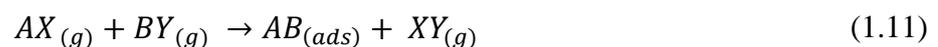
- *Durant la première étape*, le précurseur AX est introduit - pulsé dans la phase vapeur. Celui-ci va alors s'adsorber à la surface et établir des liaisons chimiques avec les sites disponibles sur celle-ci. Le précurseur AX peut également réagir de façon rapide avec des groupes de surface et former de nouvelles molécules.

- *La seconde étape* est une purge de la phase gazeuse avec un gaz inerte (Ex : argon ou azote). Durant cette phase, le surplus de réactif va être évacué afin d'éviter que des recombinaisons se produisent en phase vapeur.

- *La troisième étape* correspond au pulse du précurseur BY dans la phase vapeur. Celui-ci va alors réagir (adsorption) avec le précurseur AX préalablement déposé et former un matériau AB à la surface du substrat. Si la purge n'est pas suffisante lors de la seconde étape, d'autres réactions peuvent avoir lieu entre les ligands des deux précurseurs. Des recombinaisons peuvent se produire à proximité de la surface et donner lieu à des composés secondaires.

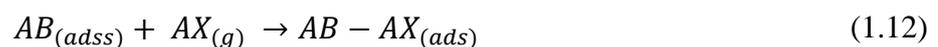
- *La quatrième étape* est une purge qui permet d'évacuer le surplus de réactif et les composés indésirables qui se sont formés dans la phase vapeur.

Ces quatre étapes constituent *un cycle ALD* et sont répétées autant de fois que nécessaire pour obtenir l'épaisseur de matériau désirée. La réaction bilan est la suivante :

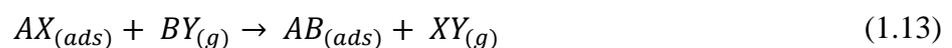


Cette réaction globale peut être décrite avec les deux réactions de surface suivantes :

(1) Réaction d'absorption décrivant la réaction de $AX_{(g)}$ sur $AB(s)$:



(2) Réaction d'absorption décrivant la réaction de $BY_{(g)}$ sur $AX_{(ads)}$:



Les réactions (1) et (2) sont séparées par des purges pour éliminer l'excès de précurseurs et forment un cycle ALD, puis se répètent. En théorie, la croissance se faisant par monocouche

atomique, le nombre de cycles permet de définir l'épaisseur. Cependant, en plus des réactions de recombinaisons dans la phase vapeur, des phénomènes de décomposition et des réactions d'échange peuvent se produire à la surface du matériau. Ils peuvent être à l'origine d'une saturation incomplète de la couche formée ou de la présence d'impuretés.

1.2.2.2. Mécanismes de croissance dans les procédés ALD thermiques

Dans la section précédente (Cf § 1.2.2.1), nous avons pu voir que le mécanisme de saturation des couches monoatomiques était une condition nécessaire pour qu'un procédé CVD soit dit ALD. L'analyse de la croissance et en particulier de la vitesse de croissance des couches permet de déterminer dans quelles conditions il est possible d'obtenir la saturation des monocouches formées. Pour un matériau donné, la saturation des sites de chimisorption dépend de plusieurs facteurs :

- Le nombre de molécules du précurseur arrivant sur la surface (flux, temps de pulse)
- La vitesse des réactions de chimisorption ou d'échange suivant le cas exploré
- La vitesse des réactions de surface qui rendent les sites de chimisorption temporairement occupés par des espèces chimisorbées ou des ligands très volumineux de nouveau disponibles.

En réalité, il existe de nombreux cas dans lesquels cette condition n'est pas remplie [149]. En effet, le procédé est très dépendant de la chimie de surface et des paramètres de dépôt. Parmi eux, la température de croissance et la durée de pulse des précurseurs influencent significativement le mécanisme de saturation. Dans les prochaines sections, nous allons expliquer comment ces paramètres affectent le niveau de saturation et présenter les différents types de croissance qui peuvent se produire durant un procédé ALD thermiquement activé

1.2.2.2.1. Fenêtre ALD : température et mécanisme de saturation

L'un des paramètres les plus importants pour contrôler le mécanisme de saturation dans un procédé ALD est *la température de croissance*. La température est nécessaire pour garder les précurseurs en phase gazeuse et fournir les énergies d'activation nécessaires à la désorption des produits formés lors des réactions de surface.

Dans les procédés ALD, il existe une *fenêtre opératoire* dite « *fenêtre ALD* » dans laquelle la vitesse de croissance est constante en fonction de la température. La Figure 1.15 présente cette fenêtre ALD. Chaque partie de la courbe renvoie à un phénomène bien précis.

À basse température, l'augmentation du taux de croissance (L1) indique la condensation d'un ou plusieurs précurseurs ou la présence de réactions d'échange. En revanche, la diminution de la croissance par cycle (L2) indique que le procédé est limité par l'énergie d'activation. En d'autres termes, ceci indique une trop faible réactivité du (des) précurseur (s) à la température de dépôt choisie.

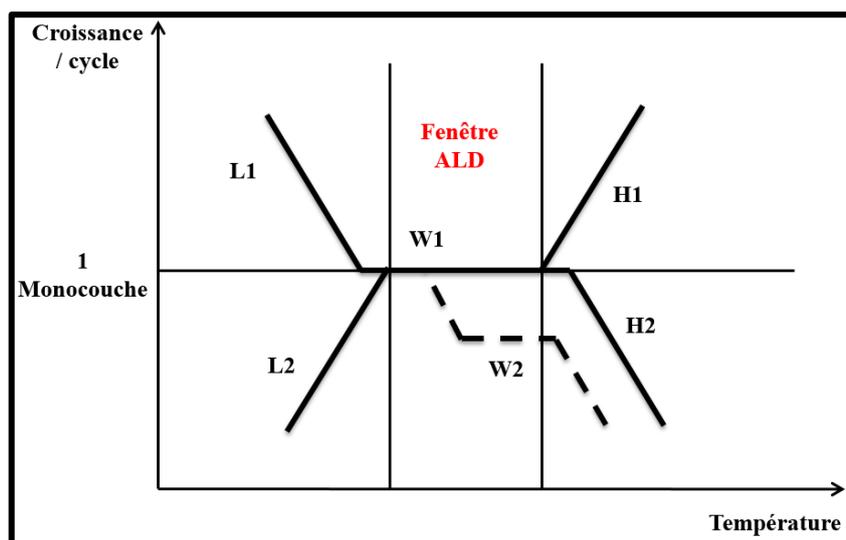


Figure 1.15 Fenêtre opératoire – Fenêtre ALD [89].

À température intermédiaire, la formation d'une monocouche par cycle de croissance (W1) indique que chaque réaction de saturation est complète. Cette partie désigne généralement la fenêtre ALD et la vitesse de croissance est supposée y être constante. Cela peut également indiquer que les reconstructions à la surface sont inhibées. Cependant, lorsqu'il y a moins d'une monocouche (W2), cela signifie qu'il y a une reconstruction de la surface pour au moins l'une des monocouches formées.

À haute température, une augmentation de la croissance par cycle (H1) indique la formation de produits non volatiles issus des précurseurs ou des ligands situés à la surface. Quand il y a diminution de la vitesse de croissance par cycle (H2), cela signifie qu'il y a eu désorption de la monocouche formée ou désorption/dissociation des ligands de la surface, essentiels pour son activation. La saturation des couches monoatomiques formées est donc la condition nécessaire pour obtenir des dépôts homogènes sur de grandes surfaces.

1.2.2.2.2. Temps de pulse/purge et mécanismes de saturation

Outre la température de croissance, les temps de pulse et de purge des précurseurs sont décisifs pour obtenir une bonne saturation des couches. La Figure 1.16 présente l'influence du temps de pulse d'un précurseur sur le niveau de saturation. Tous les autres paramètres de croissance sont fixes.

(a) Lorsque le temps de pulse est trop court pour permettre le transport des molécules jusqu'à la chambre de réaction, cela peut entraîner des inhomogénéités à la surface du substrat. Dans ce cas, les molécules occupent les sites proches de la sortie de la ligne de précurseur, tandis que les zones situées plus loin reçoivent peu de molécules. Par conséquent, un temps de pulse minimum est nécessaire pour pouvoir déposer la couche uniformément. En augmentant le temps de pulse on évite un tel phénomène. Cependant, comme la croissance par ALD se fait par

monocouche, la vitesse de croissance va se stabiliser pour des temps de pulses plus ou moins longs. La durée du procédé va dépendre de la rapidité de la saturation.

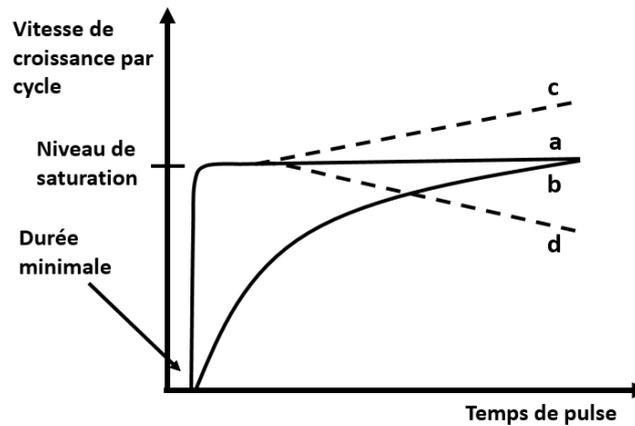


Figure 1.16 Influence du temps de pulse d'un précurseur sur la vitesse de croissance d'une couche mince dans différentes situations [161].

(b) Si la température de croissance est trop faible ou que les précurseurs ne sont pas suffisamment réactifs, les réactions sont plus lentes et la vitesse de croissance est réduite.

(c) Lorsque le précurseur se décompose thermiquement, la vitesse de croissance ne se stabilise pas et augmente quasi linéairement en augmentant le temps de pulse. Si la décomposition est modérée, la vitesse de croissance augmente rapidement au début et ce n'est qu'après que le phénomène de décomposition devient dominant. Evidemment, plus la température sera importante et plus la décomposition sera rapide.

(d) Dans certains cas, la vitesse de croissance peut augmenter puis diminuer lorsque le temps de pulse augmente. Cela correspond à l'existence de réactions de gravure, qui commencent après que la monocouche ait été achevée. Un tel phénomène est observé lorsque des groupes présents à la surface sont éliminés avant que le prochain cycle n'ait commencé. Dans ce cas, les molécules du précurseur pulsé réagiront ensuite directement avec le matériau.

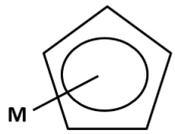
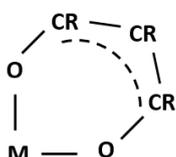
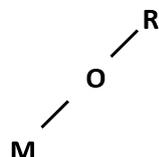
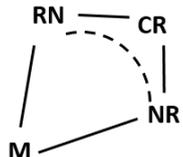
La saturation va également dépendre de la durée des temps de purge. Lorsque celle-ci est trop courte, il y a superposition des molécules de plusieurs pulses de précurseurs, ce qui mène à un procédé de type CVD. Cela se manifeste par l'augmentation de la vitesse de croissance et des inhomogénéités. Lorsque le temps de purge augmente, l'effet CVD diminue, de même que la vitesse de croissance. Ensuite, la saturation est obtenue lorsque celui-ci est suffisant. En pratique, les espèces situées en surface sont supposées être stables et ne pas désorber. Cependant, dans certains cas le précurseur peut se dissocier en arrivant sur la surface ou peut réaliser des réactions d'échange avec les autres groupes présents à la surface, ce qui affectera la durée de purge. Notons également que les temps de purge et de pulse sont aussi dépendants des précurseurs utilisés que de la configuration du réacteur. L'uniformité, la conformité ou encore la pureté des couches minces sont donc très dépendantes de la saturation de la couche.

Par ailleurs, la nature et la réactivité des précurseurs influencent beaucoup les mécanismes de saturation.

1.2.2.2.3. Caractéristiques et classe des précurseurs [94][162]

Les précurseurs jouent un rôle clé dans les mécanismes réactionnels se produisant durant le procédé. En ALD, il existe deux catégories de précurseurs : les précurseurs métalliques et non métalliques. Les précurseurs métalliques se distinguent en deux classes : les composés inorganiques (élémentaires et halogénures métalliques) et les organométalliques (alkyls, cyclopentadienyls, alcoxides, β -diketonates, amides et les amidinates). Parmi les métaux organiques, on distingue ceux qui effectuent des liaisons métal-carbone (alkyls, cyclopentadienyls), ceux qui effectuent des liaisons métal-oxygène (alkoxydes, β -diketonates) et ceux qui sont constitués de liaisons métal-azote (amides, amidinates). Les précurseurs non métalliques sont essentiellement des gaz (H_2O , O_3 , O_2 , H_2O_2 , plasma gazeux, NH_3 , H_2S , etc.).

Tableau 1-3 Représentation de plusieurs groupes de précurseurs métalliques. M désigne un métal, R un groupe alkyl (C_nH_{2n+1}) et X un halogène.

Groupe	Halogénures	Alkyls	Cyclopentadienyls
Structure			
Groupe	β -diketonates	Alkoxydes	Amidinate
Structure			

Pour qu'un précurseur soit compatible avec le procédé ALD, il doit posséder les caractéristiques suivantes:

- Etre suffisamment volatile pour la(es) température(s) de croissance considérée(s)
- Ne pas s'auto-décomposer à la température de croissance
- Pouvoir réagir/être adsorbé avec/sur la surface
- Avoir une réactivité adaptée vis-à-vis des autres précurseurs
- Ne pas attaquer le substrat ou la couche mince en train de croître
- Etre non-toxique et facile à manipuler
- Etre disponible à un prix raisonnable

Les enjeux varient beaucoup suivant les classes de précurseurs. En effet, certains présentent des limitations liées à leur nature même, et ne peuvent pas être utilisés pour toutes les applications. Dans la plupart des cas, cela est lié au(x) ligand(s) utilisé(s) pour former le précurseur.

Les *métaux élémentaires* (Ex : Mg, Mn, Zn, Ga, Cd, In, Sn) qui permettent la synthèse de couches minces métalliques sans contamination sont rares, car il existe peu de métaux qui ont une pression de vapeur suffisamment élevée pour être utilisés comme précurseurs [94]. Les *halogénures métalliques* (MX_n où M désigne un halogène, X le métal et $n = 1-6$) sont très attractifs, car ils ont un faible encombrement stérique, peuvent être utilisés sur des gammes de température très larges et sont peu chers. En revanche, ils sont limités par la réactivité des produits réactionnels qui leurs sont relatifs, ainsi que par la contamination des couches par des halogènes.

Les *alkyles* (Ex : trimethylaluminium - $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, diethylzinc – DEZ) sont eux très réactifs, notamment à cause de leurs liaisons métal-carbone qui leur permet d'utiliser l'eau comme co-réactif. Cependant, ils sont limités par leur décomposition aux hautes températures et ne sont disponibles que pour très peu d'éléments. Ils sont également très souvent pyrophoriques. De façon similaire, les *cyclopentadienyls* (Ex : bis(cyclopentadienyl)nickel(II) - Cp_2Ni , cyclopentadienyl Indium – InCp), présentent également des liaisons métal-carbone qui leur permettent de former des oxydes avec l'eau et présentent les mêmes inconvénients.

En revanche, il existe une grande variété de *β -diketonates* (Ex : acac = acetylacetonate - $\text{In}(\text{acac})_3$, hfac = hexafluoropentadionate - $\text{In}(\text{hfac})_3$). Malgré certains inconvénients (volumineux, peu réactifs ce qui mène généralement à des procédés très lents (faible vitesses de croissance)), ils nécessitent des co-réactifs plus réactifs que pour les autres types de précurseurs métalliques, tels que l'ozone, pour pouvoir augmenter les vitesses de croissance des matériaux.

Les *alkoxydes* (ethoxyde d'aluminium - $\text{Al}(\text{OEt})_3$, trimethylborate – $\text{B}(\text{OMe})_3$) sont essentiellement limités par leur pauvre stabilité thermique.

Les *amides* (Ex : tris(dimethylamido – $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$) montrent une bonne réactivité, mais se décomposent à des températures relativement faibles. Les *amidinates* sont des précurseurs alternatifs très prometteurs, car ils sont très diversifiés, stables thermiquement et ont une bonne réactivité. Cependant, de nombreux ligands sont nécessaires pour leur fabrication et certains sont solides.

Bien qu'il existe une variété de précurseurs métalliques, leur nombre pour chaque élément reste limité. Des recherches sont donc toujours en cours afin de développer de nouveaux candidats, qui possèdent toujours plus de propriétés adaptés à la synthèse par ALD.

En ce qui concerne les *précurseurs d'oxygène*, l'eau est de loin le plus utilisé de tous, mais n'est pas suffisamment réactif vis-à-vis de certaines classes de précurseurs métalliques, comme par exemple les β -diketonates [163]. C'est également le cas de l'oxygène, qui reste néanmoins bien moins utilisé que l'eau. Généralement, pour compenser le manque de réactivité des précurseurs métalliques, l'ozone est préféré. Il peut être généré de diverses façons, soit à partir d'un générateur d'ozone ou d'un plasma, dans les deux cas à partir d'oxygène. Cependant, les plasmas les plus répandus sont les plasmas Ar/O_2 . Dans la section 1.2.3, nous verrons plus en

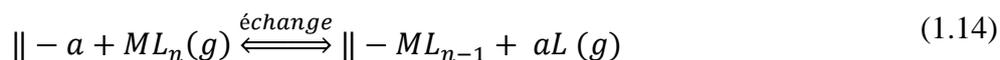
détail les enjeux relatifs à ce précurseur. Il existe également d'autres précurseurs d'oxygène tels que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), certains alcools (le méthanol - CH₃OH ou l'éthanol C₂H₅OH) ou encore le dioxyde d'azote (NO₂). Ils sont utilisés pour des applications très spécifiques.

Enfin, le *précurseur de soufre* le plus utilisé, si ce n'est systématiquement, est le sulfure d'hydrogène, bien qu'il soit toxique et très réactif, même à basse température. Le soufre élémentaire peut également être utilisé dans certains cas [164].

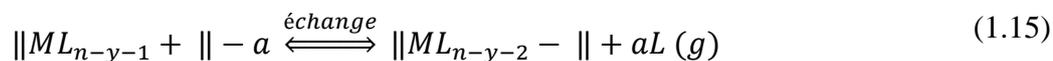
1.2.2.2.4. Précurseurs et mécanismes surfaciques

Durant le processus de saturation, trois mécanismes possibles peuvent se produire entre la surface et le précurseur (noté ML_n, où M est l'atome central et L est le ligand) [165]:

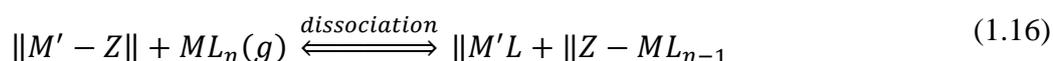
Echange de ligands : Le précurseur se dissocie et un de ses ligands (L) se recombine avec un groupe de surface - a. Il forme un composé volatile aL qui sera relâché en tant que produit réactionnel. La réaction est la suivante :



Où || représente la surface. Ce type d'échange peut également se produire entre une molécule déjà adsorbée et un groupe de surface, ce qui mène à une perte de ligand mais ne fournit pas de métal supplémentaire :



Dissociation : Le précurseur est dissocié sur un site actif de la surface :



Cette réaction peut affecter la densité de métaux et de ligands liés à la surface.

Association : Le précurseur forme une liaison avec un site actif de la surface et est chimisorbé sans perdre de ligands :



Parmi ces trois mécanismes surfaciques, l'échange de ligand est celui le plus adapté car il apporte un équilibre à la surface en relâchant les produits réactionnels. Cependant, le mécanisme d'adsorption peut être limité par deux facteurs. Le premier est l'encombrement stérique dû aux ligands. Dans ce cas, le volume du ligand peut être si important qu'il bloque l'accès à la surface au précurseur suivant. La surface est alors considérée comme saturée.

Ensuite, le mécanisme d'absorption dépend également du nombre de sites actifs disponibles. Il peut être limitant lorsqu'il est inférieur à ce qui est nécessaire pour le recouvrement de la surface. Ces deux facteurs sont particulièrement importants lorsque les mécanismes surfaciques impliquent de « grosses molécules » ou des mécanismes de fonctionnalisation comme lorsqu'un des précurseurs est apporté par plasma.

1.2.3. Principe de l'ALD activé par plasma

1.2.3.1. L'ALD activé par plasma

La Figure 1.17 présente le principe du procédé PEALD. Celui-ci se distingue de l'ALD par le fait qu'un plasma est allumé durant la phase d'exposition d'un ou plusieurs précurseurs. Ainsi, il n'y a pas de différence majeure avec l'ALD thermique durant les étapes 1, 2 et 4. La présence du plasma modifie complètement les mécanismes réactionnels qui se produisent en phase vapeur. Grâce aux collisions électroniques, des réactions d'ionisation et de dissociation pourront se produire et créer de nouvelles espèces plus réactives, essentiellement des radicaux et des ions. Ces derniers donnent accès à de nouvelles réactivités et modifient profondément la croissance et les propriétés des couches minces.

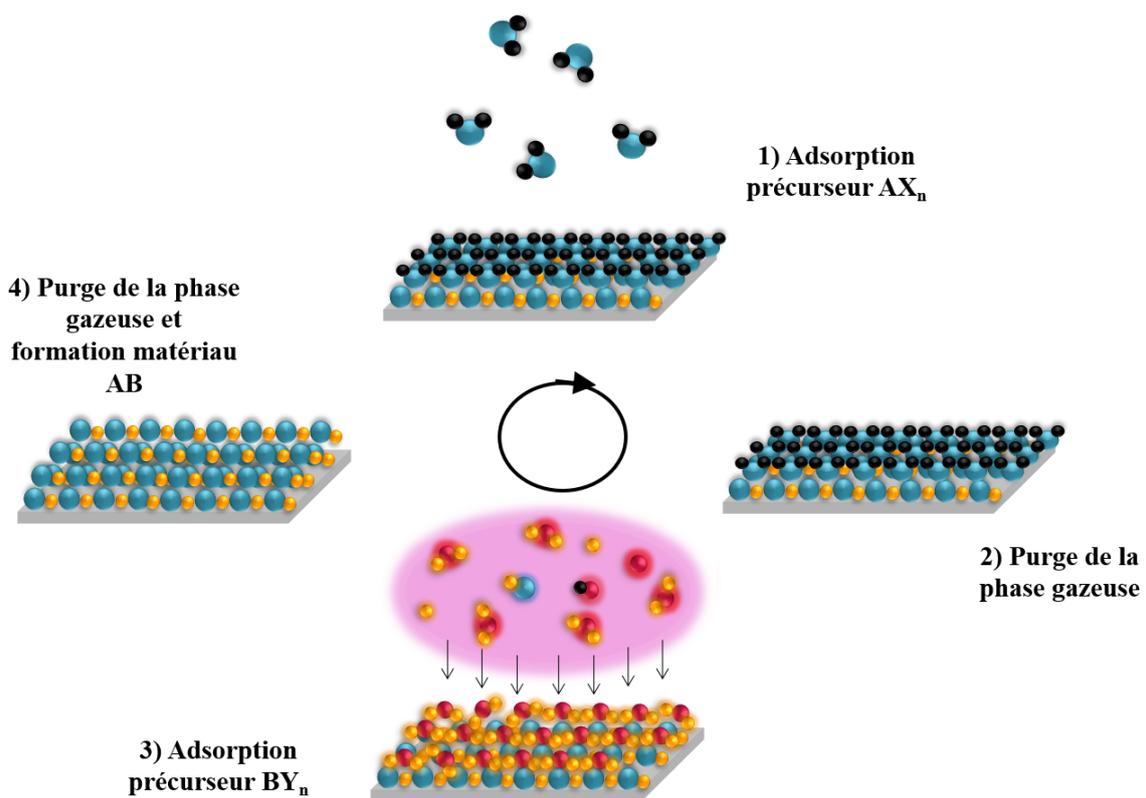


Figure 1.17 Dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés activé par plasma. Phase d'exposition du plasma.

Le procédé PEALD permet de synthétiser des matériaux dont la croissance n'est pas possible ou est complexe par ALD. Le procédé ALD n'est pas toujours adapté à la synthèse de métaux,

alors qu'ils peuvent facilement croître par PEALD en utilisant un précurseur réducteur [166]. Pour synthétiser du tantale, un hydrure de métal $TaCl_5$ est utilisé avec un plasma d'hydrogène (plasma H_2) très réactif. Les molécules du précurseur métallique sont alors réduites par les radicaux d'hydrogène suivant la réaction :



Ce procédé peut être facilement adapté pour permettre la synthèse de nitrure de tantale, en ajoutant au plasma d'hydrogène un précurseur d'azote ou d'oxyde de tantale en utilisant un plasma d'oxygène comme précurseur d'oxygène. Il est donc possible de faire croître une variété de matériaux par PEALD en utilisant le bon « couple » de précurseurs.

Tableau 1-4 Avantages et inconvénients du procédé PEALD par rapport à l'ALD [166]

Avantages	Inconvénients
Température de dépôt plus faible	Equipements plus complexes
Large gamme de réactions chimiques possibles	Réactions chimiques plus complexes
Couches minces denses	Couches minces moins conformes
« Faible taux d'impuretés »	Détérioration de la surface des couches
Traitements plasma in-situ	
Paramètres de croissance supplémentaires	

Le Tableau 1-4 présente un récapitulatif des avantages et des inconvénients du dépôt par PEALD. Pendant très longtemps, seuls les avantages du procédé PEALD étaient connus, notamment la possibilité de synthétiser des matériaux plus variés, plus denses et avec de faibles taux d'impuretés. De plus, il permettait la synthèse à de plus faibles températures et de pouvoir synthétiser des couches avec des vitesses de croissance plus élevées. Cependant, l'ALD activé par plasma présente un certain nombre d'inconvénients par rapport à l'ALD thermique. Ils sont en partie liés à la complexité des réactions chimiques en phase vapeur. En revanche, il y a également d'autres conséquences, tels que l'obtention de couches minces peu conformes ou encore la détérioration des matériaux eux-mêmes.

1.2.3.2. Mécanismes de croissance dans les procédés PEALD

Fenêtre ALD :

La Figure 1.18 présente une comparaison des fenêtres de température des procédés PEALD et ALD. En PE-ALD, la température de croissance à laquelle la saturation est toujours possible est généralement plus faible que dans les procédés ALD thermiques. Ceci est notamment dû à la réactivité des radicaux. Ainsi, la fenêtre ALD est généralement plus large dans les procédés PEALD.

Par exemple, il a été montré que la fenêtre de température d'un procédé de synthèse d' HfO_2 était entre 150 et 250°C à partir de tetrakis dimethyl amide Hf (TDMAH) et un plasma d'oxygène, tandis qu'elle se situait entre 200 et 250°C en utilisant l'eau comme précurseur d'oxygène [160]. La fenêtre de température élargie du procédé PEALD permet d'envisager de nouvelles applications nécessitant de faibles températures de croissance pour la synthèse de couches minces.

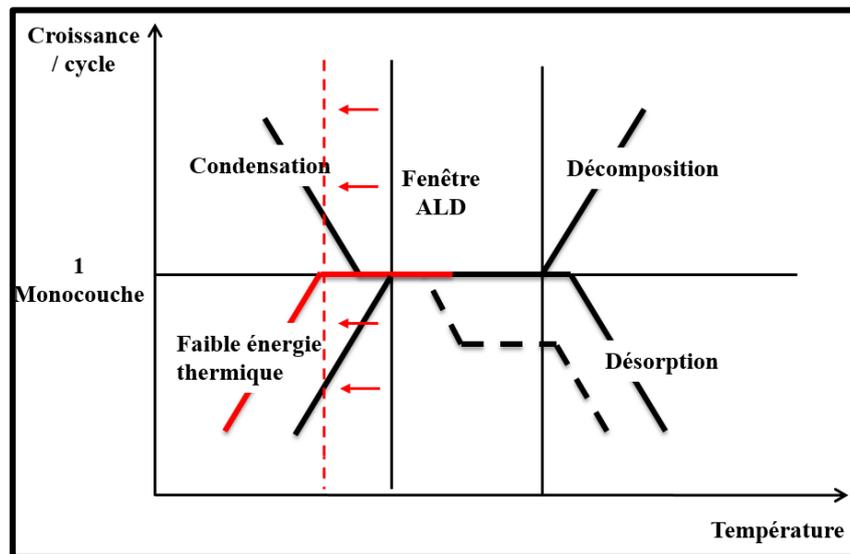


Figure 1.18 Comparaison des fenêtres de température des procédés PEALD et ALD. La ligne en pointillés rouge désigne la limite basse de la fenêtre en PEALD, et les lignes noires continues la fenêtre en ALD thermique.

Temps de pulse des précurseurs :

Dans les procédés PEALD, en augmentant le temps d'exposition des précurseurs, la saturation des monocouches formées est généralement plus rapide et les vitesses de croissance plus élevées qu'en ALD thermique. Ceci a été prouvé pour la croissance de nombreux oxydes, mais n'est pas systématiquement obtenu dans le cas de la synthèse de nitrures métalliques [166].

Afin de comprendre tous les enjeux liés à cette technique de dépôt alternative, il est nécessaire d'en maîtriser les aspects physiques élémentaires. Pour cela, la prochaine section présente des notions essentielles sur les plasmas.

1.2.3.3. Les plasmas pour procédés ALD

1.2.3.3.1. Propriétés clés de la phase d'exposition du plasma [167][168]

Un plasma ou décharge électrique est un milieu gazeux constitué d'espèces chargées (électrons, ions) et d'espèces neutres (atomes, molécules) à l'état fondamental ou excitées, l'ensemble étant électriquement neutre. Cette quasi-neutralité électrique est due au fait que la densité des électrons est égale à celle des ions ($n_e = n_i$), à condition que le nombre d'ions négatifs soit considéré comme nul. Soumis à un champ électrique continu ou alternatif, les électrons et

autres particules chargées vont entrer en collision avec les molécules neutres du gaz. Le transfert d'énergie cinétique lors de ces collisions va permettre la formation d'un plasma. Dans certains plasmas, les collisions électroniques sont si importantes que la température des électrons atteint en moyenne $3,5 \cdot 10^4$ K (soit une énergie de 3 eV) alors même que la température du gaz plasmagène reste faible (300-500 K). Ces plasmas sont appelés plasmas froids en opposition aux plasmas chauds. Ces deux catégories représentant l'ensemble des plasmas existants. Les plasmas chauds ou « plasmas thermiques » sont généralement totalement ionisés et la température électronique y est identique à celle du gaz. Ces plasmas sont dits à l'équilibre thermodynamique. Les énergies mises en jeu sont plus importantes. Dans les plasmas froids, la majeure partie de l'énergie est convertie en réactivité chimique et non pas en énergie thermique. Ceci est d'un grand intérêt dans les procédés ALD, où l'on cherche à abaisser les températures de dépôt.

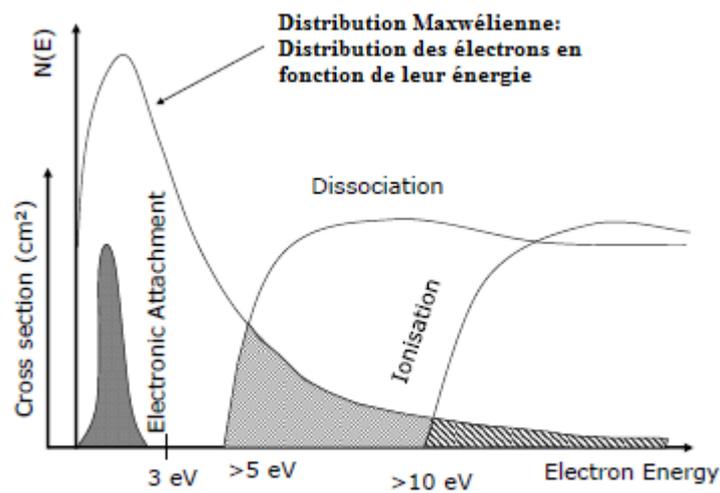


Figure 1.19 Représentation de la distribution maxwellienne des électrons et de l'énergie mise en jeu dans les processus de dissociation, ionisation et d'attachement électronique [168].

La Figure 1.19 présente l'énergie mise en jeu lors de différents mécanismes ainsi que la distribution Maxwellienne des électrons. Cette dernière représente une densité électronique en fonction de l'énergie des électrons. Elle est donnée par la loi qui suit [168]:

$$f_e(v) = n_e \left(\frac{m}{2\pi kT_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_e} \right) \quad (1.19)$$

Où m est la masse d'un électron, k est la constante de Boltzmann, n_e est la densité électronique, T_e est la température électronique et v est la vitesse des électrons. Physiquement, elle traduit le comportement des électrons. Pour cela, elle prend en compte l'énergie moyenne de ces électrons :

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{n_e} \int d^3v \frac{1}{2}mv^2 f_e(v) = \frac{3}{2}kT_e \quad (1.20)$$

Ainsi que leur vitesse moyenne :

$$\bar{v}_e = \frac{1}{n_e} \int d^3v v f_e(v) = \left(\frac{8kT_e}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

Suivant les phénomènes considérés, les énergies électroniques mises en jeu varient significativement. Les électrons ayant une énergie située entre 5 et 10 eV (Figure 1.19) participent aux mécanismes utiles aux procédés ALD activés par plasma. En effet, ils sont autant capables d'ioniser les espèces que de dissocier ou exciter les molécules du précurseur à travers des impacts électroniques. Cela mène à la formation de neutres atomiques ou moléculaires très réactifs – les radicaux, mais également d'ions et de photons. Un radical est un atome ou un fragment moléculaire instable, qui relâche une très grande quantité d'énergie en revenant à son état d'équilibre. Lorsqu'un tel phénomène se produit sur une surface, l'énergie libérée peut participer aux réactions chimiques.

Par la suite, les espèces créées vont être capables de réaliser des réactions additionnelles en phase gazeuse et pourront induire des réactions surfaciques en arrivant sur les parois du réacteur ou sur le substrat. Bien que les particules chargées jouent un rôle central dans le maintien du plasma, le degré d'ionisation des plasmas utilisés dans les procédés est vraiment faible (10^{-6} – 10^{-3}). Cela signifie que le flux d'électrons et d'ions sur la surface est bien moins important que celui des radicaux du plasma. Par conséquent, dans de nombreux cas, la chimie de surface est dominée par des interactions entre les radicaux du plasma et les espèces situées en surface. Cela peut affecter considérablement les propriétés optiques, électriques et microstructurales des couches minces formées [169][170].

Les propriétés que doit avoir la phase de pulse plasma durant les procédés PEALD sont les suivantes [167]:

- Les espèces réactives sont créées dans la phase gazeuse, ce qui signifie qu'une réactivité relativement importante peut être fournie à la surface, (presque) indépendamment des autres conditions de dépôt (Ex : température de croissance, matériau). La réactivité du plasma peut également être sélective (en termes d'espèces réactives produites) en modifiant ses propriétés et sa composition en choisissant les conditions opératoires les plus adaptées (gaz, flux, puissance, pression, etc.).
- Typiquement le plasma fournit un faible flux à la surface en dépit de sa réactivité. En effet, dans les plasmas froids, seuls les électrons ont une température élevée. D'autre part, la durée d'exposition du plasma est généralement de quelques secondes et ne lui permet pas de chauffer le substrat.
- Dans les cas où il y a du bombardement ionique, une énergie additionnelle peut être fournie à la surface. Cette énergie est alors dissipée localement par les espèces en surface et peut augmenter le nombre de réactions en surface ou les mécanismes de surface, tels que la diffusion. Le bombardement ionique peut être aussi bien contrôlé par les paramètres opératoires du plasma (principalement la pression), que par le type de configuration du plasma et le substrat.

1.2.3.3.2. Plasmas Ar/O₂

Les plasmas les plus répandus à l'heure actuelle pour la synthèse d'oxydes sont les plasmas Ar/O₂. Ils ont fait l'objet de nombreuses études et sont maintenant bien connus. Le Tableau 1-5 présente les densités électroniques des principales espèces rencontrées dans ce type de plasmas.

Tableau 1-5 Densité des espèces présentes dans les plasmas d'O₂ typiquement utilisé dans les procédés ALD. Les espèces à l'état excité présentent un astérisque (*).

Pression (mTorr)	O ₂ (cm ⁻³)	O (cm ⁻³)	O ₂ [*] (cm ⁻³)	O [*] (cm ⁻³)	O ₂ ⁺ (cm ⁻³)	O ⁺ (cm ⁻³)	O ⁻ (cm ⁻³)	n _e (cm ⁻³)
10	3.10 ¹⁴	7.10 ¹³	4.10 ¹³	4.10 ¹²	5.10 ¹⁰	4.10 ¹⁰	2.10 ¹⁰	7.10 ¹⁰
100	3.10 ¹⁵	1.10 ¹⁴	3.10 ¹⁴	5.10 ¹⁰	4.10 ¹⁰	1.10 ¹⁹	3.10 ¹⁰	2.10 ¹⁰

Ces espèces résultent des nombreux mécanismes réactionnels se produisant dans le plasma et leurs densités varient en fonction des paramètres du plasma. Le tableau suivant présente un résumé des mécanismes pouvant se produire dans ce type de plasmas [171][172].

Tableau 1-6 Vue d'ensemble sur les principaux mécanismes réactionnels se produisant dans les plasmas Ar/O₂ de type inductifs. Les électrons sont désignés par des e et les espèces à l'état excité présentent un astérisque (*).

Réaction	Type
$e + O_2 \rightarrow O_{2(v)} + e$	Excitation vibrationnelle
$e + O_2 \rightarrow O_{2(e)} + e$	Excitation électronique
$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	Ionisation
$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	Attachement dissociatif
$e + O_2 \rightarrow 2O + e$	Dissociation
$e + O_2 \rightarrow O^* + O + e$	Excitation dissociative
$e + O_2 \rightarrow O^+ + O^- + e$	Formation d'une paire ionique
$e + O_2 \rightarrow O^+ + O + 2e$	Ionisation dissociative
$e + O \rightarrow O^* + e$	Ionisation
$e + O^* \rightarrow O + e$	Déexcitation électronique
$e + O_2^+ \rightarrow O + O$	Recombinaison dissociative
$e + O^- \rightarrow O + 2e$	Détachement par impact électronique
$O^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O$	Neutralisation
$O^- + O_2^+ \rightarrow 3O$	Neutralisation dissociation
$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	Détachement associatif
$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	Transfert de charge
$O^* + O_2 \rightarrow O_{2(e)} + O$	Transfert d'excitation

Lorsque ces mécanismes ne sont pas contrôlés et que les ions acquièrent trop d'énergie, un phénomène de bombardement ionique se produit. La surface du substrat peut être endommagée ou des phénomènes d'implantation dus aux ions Ar⁺ peuvent se produire, altérant les propriétés

des couches. Les mécanismes réactionnels qui se produisent dans ces procédés et les procédés ALD sont très dépendants du réacteur utilisé. Ces aspects seront abordés dans la section 1.2.4.

1.2.4. Les réacteurs pour procédés ALD

1.2.4.1. Introduction

Les réacteurs pour procédés ALD possèdent un design relativement simple. Ceux qui sont utilisés en recherche sont généralement encore plus simples et accessibles, puisque les contraintes sont moins importantes en ce qui concerne la distribution des gaz et la température. Par conséquent, il existe une très grande diversité en ce qui concerne la conception des machines qui sont commercialisées (Picosun Oy, ASM-Microchemistry, Beneq Oy) et fabriquées. La plupart des réacteurs de recherche possèdent soit une chambre de réaction à parois chauffante soit une plaque chauffante. Les gaz et les précurseurs y sont injectés soit à travers une seule entrée soit de multiples orifices suivant la configuration du réacteur. Cependant, le développement de l'ALD a entraîné l'apparition de réacteurs dont les designs sont plus complexes, notamment pour l'industrie (Ex : Semi-conducteurs). Dans ces réacteurs, quatre critères sont essentiels aux procédés : (1) l'uniformité, (2) la conformité, (3) le nombre de défauts liés aux particules et (4) le nombre de wafers qui peuvent être produits par heure. La conformité est très importante et doit être supérieure à 95% pour les applications nécessitant la synthèse sur des substrats à fort rapport d'aspect. Les défauts dus à la présence de particules sont également très importants, notamment si ces particules ont une taille du même ordre de grandeur que les structures sur lesquelles sont effectués les dépôts. Finalement, un réacteur ALD industriel doit être capable de traiter autant de wafers que possible pour avoir un coût concurrentiel. Typiquement, ce nombre de wafers est supérieur à 25/heure, indépendamment de l'épaisseur visée et peut atteindre plus de 100 pour certaines applications [173]. Le choix du réacteur et de sa configuration se fait généralement en fonction de l'application dédiée. Il existe de nombreuses manières de classer les réacteurs ALD :

- Suivant la direction du flux gazeux : Réacteurs à flux stagnant ou à flux continu
- Suivant la source d'énergie : Réacteurs ALD thermique ou PEALD
- Suivant la taille/le nombre de wafers et l'orientation : Réacteurs à wafer unique, à multi-wafer ou verticaux

Dans la suite, nous allons présenter ces différents types de réacteurs, leurs avantages, inconvénients et les applications auxquelles ils sont dédiés.

1.2.4.2. Réacteur à wafer unique

Parmi ses nombreux avantages, ce type de réacteur peut être intégré très aisément à une ligne de procédé contenant uniquement des équipements sous vide. Ceci est particulièrement important lorsque l'on veut déposer des couches qui se dégradent par exposition à l'air. De plus, ces réacteurs ont généralement de faibles volumes, ce qui permet de réaliser les pulses de précurseurs très rapidement. Ils sont donc particulièrement adaptés à la recherche, bien qu'ils

soient utilisés aussi dans l'industrie. Enfin, chaque dépôt est réalisé dans le même environnement, ce qui permet d'obtenir des procédés généralement très reproductibles.

La Figure 1.20 présente les différents types de réacteurs ALD à wafer unique. Parmi eux, on retrouve les réacteurs ALD de type cross flow (Figure 1.20.a). Ce sont les premiers réacteurs qui ont été développés dans les années 1980 par Microchemistry en Finlande. Les précurseurs sont transportés dans des lignes différentes puis distribués via une entrée unique. Arrivés dans la chambre réaction, ils vont être transportés d'un côté du réacteur vers l'autre pour être évacués vers le système de pompage. Ce type de réacteur est très simple et permet de réaliser l'alternance des flux de précurseur très rapidement.

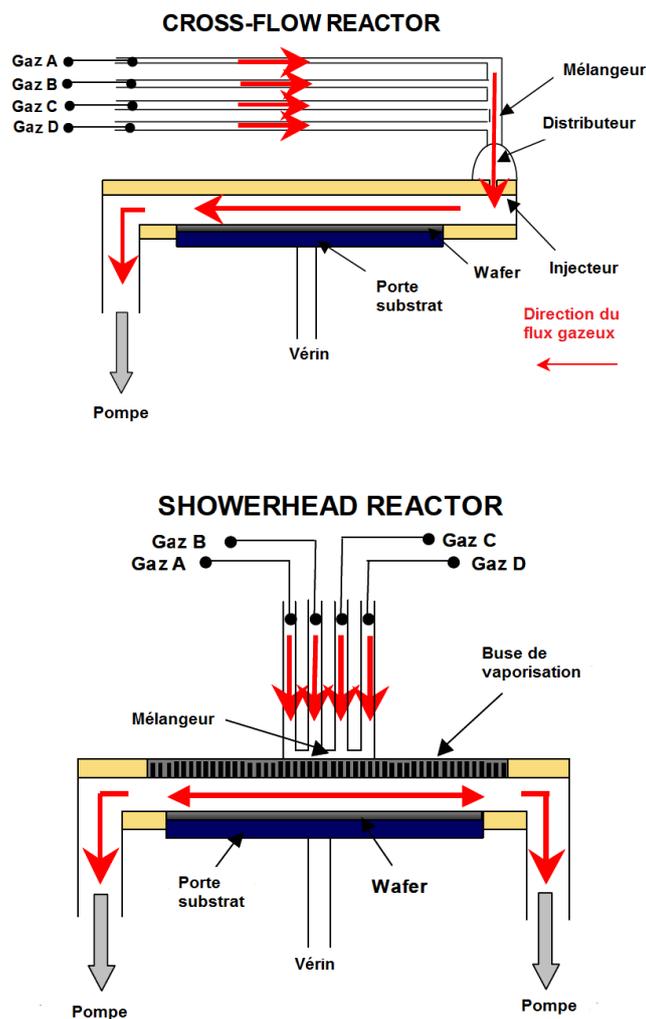


Figure 1.20 a) Réacteur ALD de type « cross flow ». b) Réacteur ALD de type « showerhead » ou direct. Figure adaptée à partir de la référence [174].

Dans les réacteurs directs ou à flux stagnants (ou *showerhead* reactor - Figure 1.20.b), les précurseurs sont délivrés par-dessus le porte substrat au moyen d'une buse de vaporisation. Leur conception ressemble beaucoup à celle des réacteurs CVD, mais ils permettent la réalisation de purges entre les pulses de chaque précurseur. L'obtention de couches minces homogènes est possible car les orifices où passent les précurseurs ont une faible conductance.

L'inconvénient principal de ces réacteurs est qu'ils nécessitent de plus long temps de purge (jusqu'à plusieurs minutes) pour éviter les réactions en phase gazeuse. Ils sont donc très peu utilisés dans l'industrie. L'un des moyens pour palier à cet inconvénient consiste à réduire significativement le volume de la chambre de réaction ou à augmenter la conductance des orifices de la buse de vaporisation.

Il est important de noter qu'en dépit des exigences de l'ALD, la plupart des procédés ALD développés en industrie montrent des caractéristiques très similaires à ceux des procédés CVD, notamment à cause de la décomposition des précurseurs organométalliques, l'existence de sources virtuelles (notamment sur les parois) ou encore l'équivalence entre le flux de gaz qui est pompé et celui qui est utilisé durant la purge. D'ailleurs, dans les procédés ALD développés dans l'industrie, les caractéristiques idéales de l'ALD qui confèrent aux couches minces uniformité et conformité sont souvent sacrifiées pour réduire les durées des procédés.

1.2.4.3. Réacteurs à wafer unique pour procédés ALD activés par plasma

Dans les procédés PEALD, l'activation plasma est apportée par ajout d'une source plasma en couplage inductif ou capacitif avec un réacteur de type direct. La Figure 1.21 présente les deux types de configuration utilisés dans les réacteurs pour procédés PEALD. Dans ces configurations, le module plasma est connecté à la buse de vaporisation, ce qui va permettre le transport des radicaux vers la chambre de réaction. Celui-ci est connecté à une source d'alimentation RF et isolé électriquement du réacteur.

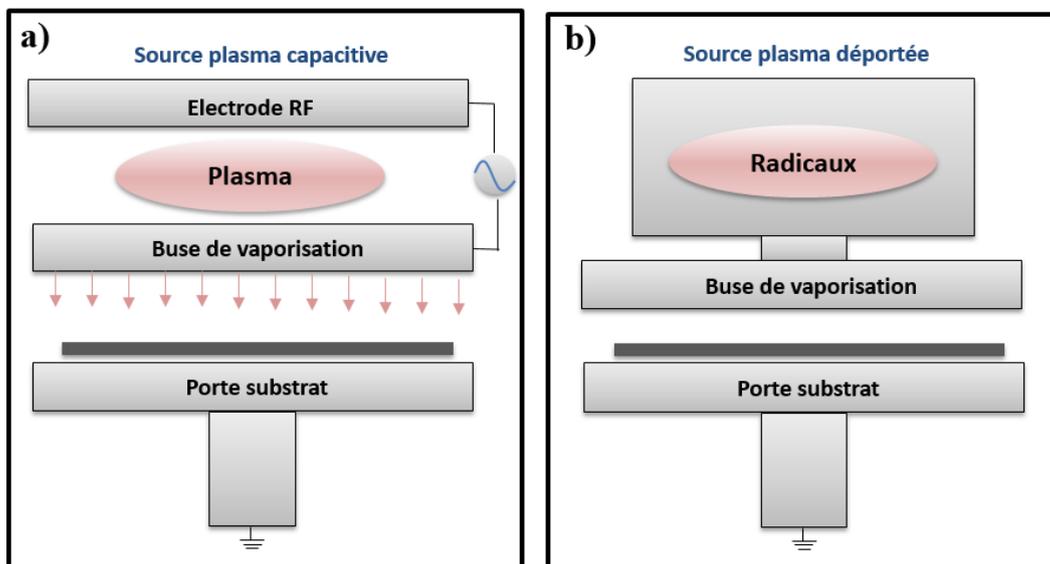


Figure 1.21 Générateurs plasmas a) en couplage capacitif et b) en couplage inductif pour les procédés ALD activés par plasma. Figure adaptée à partir de la référence [173].

Les sources RF capacitives sont historiquement les premiers types de générateurs RF qui furent développés pour effectuer des dépôts de matériaux isolants. Simples et adaptables aux grandes échelles, ils sont très utilisés pour la modification de surface. Ce sont d'ailleurs les

configurations les plus utilisées dans l'industrie. La Figure 1.21.a présente la géométrie de ce type de sources. La configuration typique consiste en deux électrodes planes et parallèles séparées d'une distance de quelques centimètres. Un gaz neutre à faible pression remplit l'espace inter-électrode. L'une des électrodes est alimentée par un générateur de tension RF, alors que l'autre est reliée à la masse électrique. Un condensateur sépare l'alimentation RF de l'électrode. La fréquence d'excitation étant relativement élevée, le courant total de décharge est principalement un courant de déplacement entre les électrodes et le plasma.

La mobilité des électrons étant beaucoup plus élevée que celle des ions, les pertes électroniques aux parois sont initialement plus élevées que les pertes ioniques : une charge d'espace positive (gaine), dans laquelle se trouve la majeure partie de la tension appliquée, se forme en face de chaque électrode. Dans cette configuration, il règne donc un fort champ électrique qui repousse les électrons vers le plasma et accélère les ions vers les parois. Cette propriété de bombardement ionique des parois est principalement mise à profit dans la fonctionnalisation de surface, mais n'est pas recommandée pour la croissance de couches minces.

Les sources RF inductives sont très répandues en recherche car elles permettent d'éviter le bombardement ionique, à l'origine de nombreuses dégradations surfaciques. Les fréquences d'excitation – radiofréquences (RF) de ce type de générateurs varient de 25 kHz à 100 MHz, la plus commune étant la fréquence 13,56 MHz. Contrairement aux décharges à courant continu - DC, elles ne nécessitent pas l'utilisation d'électrodes exclusivement conductrices, où il est impossible de synthétiser un matériau isolant. Dans le couplage RF inductif, la puissance électrique est fournie aux électrons du plasma grâce à une bobine située autour d'un tube diélectrique (configuration hélicoïdale) ou au moyen d'une électrode plate située au-dessus d'une fenêtre diélectrique (configuration planaire).

1.2.4.4. Réacteurs ALD spatial

Le temps requis pour purger les précurseurs de la chambre de réaction est la première limitation de la synthèse par ALD. Dans les réacteurs à wafer unique le temps requis pour effectuer un cycle ALD s'étend de quelques secondes à 20 s. La solution est de séparer les pulses de précurseurs spatialement au lieu de le faire de façon temporelle. Des réacteurs ALD spatiaux ont donc été développés pour franchir cette limitation. Les premiers réacteurs ont été développés dans les années 70 par le groupe de Suntola (dépôt de brevet), mais leur utilisation intensive a débuté durant les années 2000, notamment dans l'industrie et car il y avait une nécessité de synthétiser les couches avec un haut niveau de précision. La Figure 1.22 présente le principe de fonctionnement d'un réacteur ALD spatial.

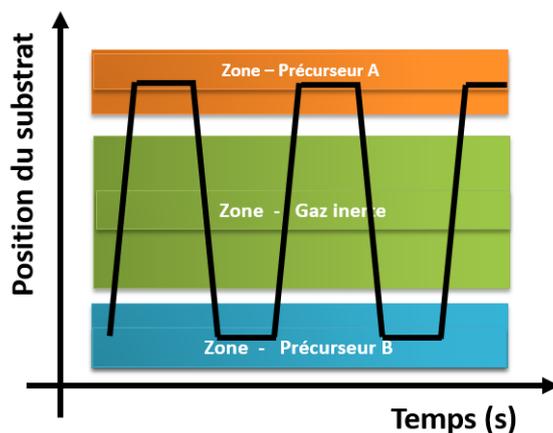


Figure 1.22 Principe de fonctionnement d'un réacteur ALD spatial. Adapté à partir de la référence [175].

Les réacteurs ALD spatiaux (*carousel ALD reactor*) fonctionnent sur des systèmes de roulement linéaires ou rotatifs. Dans ces réacteurs, les précurseurs et les gaz s'écoulent continuellement dans une zone précise et c'est la position du substrat qui est modifiée. Le déplacement du porte substrat dans les différentes zones permet d'alterner les phases d'exposition aux précurseurs et celles des purges afin de réaliser un cycle ALD complet. Le nombre de déplacements va donc déterminer l'épaisseur de la couche mince à synthétiser. Si le système est rotatif, c'est le nombre de tours qui change. Les réacteurs ALD spatiaux peuvent être adaptés à la synthèse par PEALD, avec les deux configurations (plasma déporté ou capacitif).

1.2.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié le développement des procédés ALD et PEALD à travers les évolutions de leurs applications. Nous avons vu que l'ALD a connu un essor considérable dans l'industrie de la microélectronique, qui est jusqu'à présent l'application principale de l'ALD. D'importants développements ont également eu lieu dans le domaine de l'énergie, qui est aujourd'hui avec la microélectronique l'un des deux pôles d'activité de l'ALD. Dans le photovoltaïque, en particulier, l'ALD est utilisé dans de nombreuses filières (cellules c-Si, couches minces (CIGS,CZTS), organiques, à colorant, multijonction, QDs, etc) pour l'encapsulation, mais également pour la synthèse de matériaux constituant les cellules elles-mêmes. Dans la filière CIGS, par exemple, l'ALD est utilisé pour la fabrication des couches de la face avant des cellules, en particulier la couche tampon pour laquelle divers matériaux sont à l'étude. Dans l'industrie, la technique de dépôt est surtout utilisée pour réaliser l'encapsulation de cellules à base de silicium cristallin ou la passivation. D'ailleurs, le développement de cette application et de celle de l'encapsulation des OLEDs a permis le développement de l'ALD spatial. L'ALD est également utilisé dans des applications émergentes telles que les nanotechnologies où il sert à la fabrication de nano-objets (nanofils, nanotubes, nanolaminates, etc.) ou de dispositifs opto-électroniques.

Nous avons également présenté les enjeux et les principes de la synthèse par ALD. Le caractère séquentiel de cette technique de dépôt permet d'obtenir des couches minces homogènes, conformes, et ayant une composition et des propriétés bien définies. Dans les procédés ALD, l'obtention de la saturation dépend de trois paramètres essentiels : les durées de pulse et de purge, la température de croissance, ainsi que les précurseurs utilisés. L'analyse de la vitesse de croissance en fonction du temps de pulse permet de définir le niveau de saturation et le temps d'exposition minimal que doit avoir le précurseur. Lorsque la vitesse de croissance ne respecte pas le comportement théorique attendu et que la saturation n'est pas obtenue, son évolution permet néanmoins de comprendre ce qui en est à l'origine. L'étude de la vitesse de croissance en fonction de la température de dépôt est également essentielle pour définir la fenêtre de température dans laquelle le phénomène de saturation sera complet et la croissance stable. Enfin, la nature des précurseurs utilisés va plus ou moins fixer la vitesse de croissance du matériau suivant leur réactivité, leur volume ou encore la température à partir de laquelle ils se décomposent. Ils influencent des paramètres opératoires tels que les durées de pulse et de purge, mais également la température du procédé.

Nous avons également introduit les caractéristiques et les enjeux de la synthèse par PEALD. Cette technique de dépôt repose sur les mêmes principes que l'ALD thermique, mais diffère de celle-ci par le fait que l'un des précurseurs est introduit au moyen d'un plasma. Le plasma permet d'apporter des espèces plus réactives au procédé, notamment des radicaux, et par conséquent de synthétiser des couches qui ne peuvent généralement pas croître par ALD ou dont la synthèse est très complexe (Ex : métaux). Cela complexifie significativement les réactions qui se produisent en phase vapeur. La croissance et les propriétés des couches minces sont différentes puisque les vitesses de croissance sont généralement plus élevées et les couches sont plus denses. Tous les phénomènes de croissance en sont affectés, et particulièrement ceux qui touchent aux mécanismes de saturation. Typiquement, la vitesse de croissance est plus élevée car la saturation est obtenue pour des temps de pulse plus courts. D'autre part, la fenêtre de température est plus large dans ces procédés car la température minimale à laquelle il est possible d'obtenir la saturation est plus faible dans les procédés PEALD. Finalement, ces procédés sont très dépendants de la nature même du plasma utilisé et de sa réactivité. Celle-ci est très sélective vis-à-vis des précurseurs, des composés à synthétiser et peut donc être à l'origine de phénomènes complexes à la surface. Mal ou peu contrôlée, elle peut être à l'origine d'une détérioration des couches sous-jacentes.

La configuration des réacteurs utilisés pour la synthèse par ALD et PEALD est très importante et dépendante de l'application choisie. Elle affecte particulièrement la durée et la nature même des procédés. Alors que les réacteurs de type cross-flow permettent une alternance rapide entre les différentes étapes, dans le respect des caractéristiques de l'ALD, ce n'est pas aussi évident avec les réacteurs directs (showerhead), qui sont propices à la stagnation des flux. Cependant, ils sont très souvent utilisés pour la synthèse assistée par plasma. Les procédés PEALD se font généralement avec des réacteurs ALD en couplage capacitif ou inductif. La configuration choisie dépend souvent de l'application visée. Lorsque le couplage inductif est choisi, c'est très souvent pour éviter la dégradation des couches.

Le photovoltaïque et les procédés (PE)ALD sont à la base du travail qui a été mené durant cette thèse. Les études qui sont réalisées portant sur la substitution du sulfure de cadmium par des matériaux à gaps modulables et élevés, c'est naturellement que l'ALD s'est imposé pour pouvoir effectuer leur synthèse. Le procédé nous permettra de contrôler précisément la croissance, la composition et les propriétés de l' In_2S_3 , l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, afin de faire face aux problématiques qui leurs sont associées. L'élaboration de ces couches minces a été réalisée avec un réacteur ALD de type « showerhead », équipé d'un module plasma qui fournit des radicaux d'oxygène et d'un spectromètre de masse quadripolaire pour réaliser les analyses in-situ. Nous verrons dans le prochain chapitre ses avantages et ses inconvénients.

2. Chapitre II : Méthodes expérimentales

2.1. Elaboration de couches minces

Au cours de cette étude, l'élaboration de couches minces a été réalisée par des procédés ALD et PEALD. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, ce type de procédés nécessite des équipements spécifiques. L'utilisation d'une source plasma implique également des contraintes expérimentales, que nous verrons dans cette partie.

2.1.1. Description du dispositif expérimental

Les études réalisées durant cette thèse ont été réalisées sur le dispositif expérimental présenté sur la Figure 2.1. Les éléments principaux de ce dispositif sont les suivants :

- Un réacteur ALD, R200 Basic Sunale (Picosun Oy)
- Une pompe sèche, ADP 122P (Adixen)
- Un module plasma, Litmas RPS (Advanced Energy)
- Un spectromètre de masse, Microvision 1000-CE (MKS)

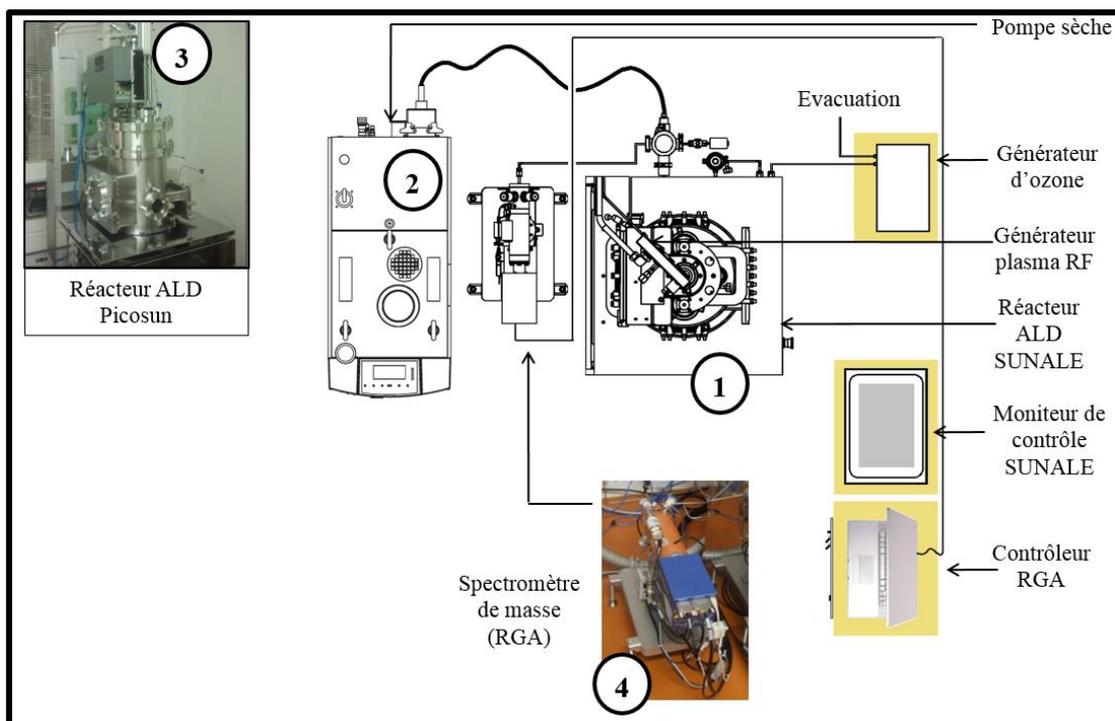


Figure 2.1 Dispositif expérimental utilisé durant l'étude (vue de haut). 1) Réacteur ALD, 2) Pompe sèche, 3) Module plasma et 4) Spectromètre de masse

Le réacteur ALD a été installé au laboratoire en 2009 et a fait l'objet de plusieurs améliorations depuis. La première a été l'installation du module plasma déporté en 2012, ce qui a nécessité un agrandissement de la chambre de réaction. Par la suite en 2013, un spectromètre de masse a été installé afin de pouvoir réaliser des analyses in-situ de la phase vapeur. Le

réacteur possède une chambre en double structure. La chambre externe, appelée chambre à vide, permet d'isoler le réacteur de l'environnement extérieur. La chambre interne ou chambre de réaction permet de réaliser les dépôts de couches minces à des pressions de 0,5-2,5 mbar et des températures allant jusqu'à 500°C. Ces deux chambres sont séparées l'une de l'autre par un espace appelé « espace intermédiaire » dont la pression est d'environ 3-8 mbar. Le porte substrat situé dans la chambre de réaction est de largeur 15x15cm². Dans les procédés, l'azote est utilisé comme gaz porteur, car inerte même à haute température.

Dans le réacteur, *les sources de précurseurs* sont au nombre de six :

- Trois sources liquides : eau distillée millipore (H₂O), triméthylaluminium (TMA) et diethylzinc (DEZ), conditionnés dans des cylindres.
- Une source solide contenant de l'acetylacetonate d'indium (In(acac)₃). Elle permet de chauffer le précurseur jusqu'à 200°C.
- Trois sources gazeuses : ozone (O₃) – il est fourni à partir d'un générateur d'ozone qui génère l'ozone dilué à partir d'oxygène, sulfure d'hydrogène (H₂S) et oxygène (O₂)

Tableau 2-1 Récapitulatif des précurseurs et gaz utilisés durant l'étude

Précurseurs	Formules chimiques	Fournisseurs	Pureté	Pression de vapeur à 25°C (bar)
Eau distillée	H ₂ O	-	-	-
Triméthylaluminium	Al (CH ₃) ₃	SAFC	Epipure	1,63.10 ⁻² [176]
Diethylzinc	Zn(C ₂ H ₅) ₂	SAFC	Epipure	2,76.10 ⁻² [177]
Acetylacetonate d'indium	In ₃ C ₁₅ H ₂₁ O ₆ In(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃ Indium (III) 2,4 pentanedionate	Strem Chemical	98%	2,31.10 ⁻⁴
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	Messer - Airliquide	99,5%,	-
Oxygène	O ₂	Messer - Airliquide	99,9995%	-
Ozone	O ₃	-	Dilué	-
Azote	N ₂	Messer-Airliquide	99,999999%	-
Argon	Ar	Messer - Airliquide	99,999999%	-

Le Tableau 2-1 présente un récapitulatif des précurseurs et gaz utilisés durant l'étude. Ceux-ci sont reliés à la chambre de réaction par des lignes distinctes, afin d'éviter les réactions entre précurseurs. Chaque source est reliée à la ligne d'azote par une vanne pneumatique permettant de réaliser des pulses d'une durée minimale de 0,1 s.

Le système de pompe est composé d'une double vanne de régulation (V1/V2) qui relie la ligne de pompage du réacteur à une pompe sèche ADIXEN ADP 122-P. La pression dans la chambre de réaction est constamment contrôlée grâce à un capteur de pression pouvant être isolé de la ligne de pompage grâce à une vanne manuelle.

La source plasma et le spectromètre de masse seront respectivement présentés dans les parties 2.1.2 et 2.1.3, où nous verrons en détail leurs modes de fonctionnement.

2.1.2. Générateur plasma radiofréquence inductif

La source plasma est déportée de 25 cm par rapport à la chambre de réaction. Il s'agit d'un module plasma inductif radiofréquence LITMAS RPS fourni par Advanced Energy. Elle possède sa propre source d'alimentation qui permet de faire varier la fréquence du plasma entre 1,9 et 3,2 MHz et sa puissance entre 100W et 3000W. Cependant, seule la puissance du plasma est ajustable par l'utilisateur, puisque c'est l'alimentation de la source elle-même qui assure la régulation de la fréquence RF. Elle possède un système de réglage des flux de précurseurs et est connectée à une ligne d'oxygène. Les espèces créées dans le module peuvent diffuser jusqu'au réacteur grâce à un flux d'argon (gaz porteur, voir spécifications dans le Tableau 2-1) ajustable en fonction de la puissance. D'autre part, il n'est pas possible d'allumer le plasma de façon continue (hors processus ALD), le système de refroidissement n'étant pas adapté à l'échauffement produit dans une telle situation.

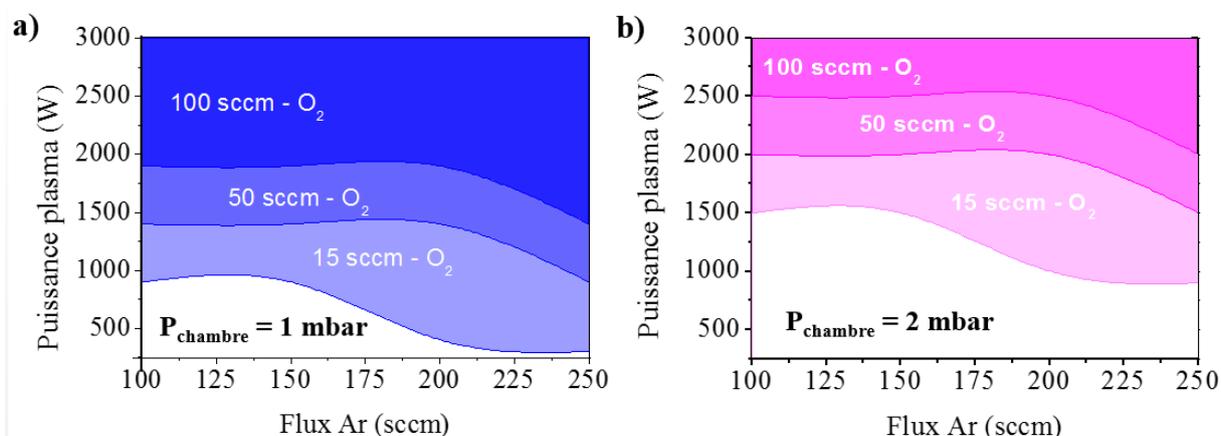


Figure 2.2 Domaines d'initiation de la source plasma en fonction des flux d'argon et d'oxygène utilisés pour a) $P_{\text{chambre}} = 1 \text{ mbar}$ et b) $P_{\text{chambre}} = 2 \text{ mbar}$. Les zones en blanc dénotent les domaines où il n'est pas possible d'initier un plasma.

Par ailleurs, les régimes d'initiation de la source plasma diffèrent suivant trois paramètres du procédé : la pression dans la chambre, la puissance plasma et les flux des gaz entrant dans le plasma. La pression dans la chambre étant fortement dépendante des flux traversant les lignes du réacteur, suivant les matériaux que l'on veut déposer elle est amenée à changer. La Figure 2.2.a et la Figure 2.2.b présentent les domaines de flux et de puissances pour lesquels nous avons pu initier un régime plasma stable suivant le flux d'argon, le flux d'oxygène et la pression dans la chambre de réaction. Ce dernier paramètre joue un rôle clé dans l'initiation du plasma. En effet, quand la pression de la chambre de réaction est à 1 mbar, les domaines

d'activation du plasma sont plus étendus que ceux observés à 2 mbar. Par ailleurs, d'autres éléments sont à prendre en compte :

- Des flux d'argon élevés favorisent l'allumage du plasma
- Des flux d'oxygène faibles favorisent l'allumage du plasma
- Des puissances élevées favorisent l'allumage du plasma

L'ajout du module plasma sur le réacteur Sunale a conduit à une augmentation du volume de la chambre de réaction. La conséquence directe de ce changement a été une augmentation de la consommation des précurseurs organométalliques (+100% en moyenne pour le TMA et le DEZ). Un réajustement des flux a été nécessaire pour pouvoir optimiser la consommation des précurseurs, maintenir les procédés de type ALD dans le réacteur et conserver la qualité des couches minces.

Tableau 2-2 Pressions de travail pour la synthèse de différents matériaux en fonction du précurseur utilisé.

Précurseur	Flux minimum requis (sccm)		Pression chambre (mbar)		Matériaux
	Avant installation source plasma	Après installation source plasma	Avant installation source plasma	Après installation source plasma	
DEZ	200	1100	>0,9	>2	ZnO, Zn(O,S), ZnO:Al, etc.
TMA	200	600	>0,9	>1,5	Al ₂ O ₃
In(acac) ₃	200	200	>0,9	>0,9	In ₂ S ₃ , In ₂ (S,O) ₃

Le Tableau 2-2 résume les changements effectués suite à l'installation de la source plasma ainsi que les conséquences sur la pression dans la chambre de réaction. En regard de ces modifications ainsi que des domaines d'activation du plasma, les dépôts assistés par plasma :

- à base de ZnO ne peuvent être réalisés qu'à une puissance minimale de 1100W
- à base d'In₂S₃ ne peuvent être réalisés qu'à une puissance minimale de 300W

Dans les chapitres suivants, nous présenterons les difficultés opératoires qui y liées. Notons également que la puissance plasma joue un rôle primordial dans les mécanismes chimiques en phase vapeur. En effet, à partir de 1000 W, on crée essentiellement de l'oxygène atomique provenant de la dissociation de l'oxygène moléculaire O₂ dans le plasma d'argon et des radicaux. Enfin, à haute puissance, il faut prendre en compte le risque d'augmenter la réactivité du plasma à la surface du substrat et potentiellement l'échauffement de celui-ci.

2.1.3. Spectromètre de masse quadripolaire

Au cours de l'étude, la spectrométrie de masse est intervenue comme diagnostic de contrôle des espèces métastables générées par le plasma, mais également des produits formés au cours des réactions chimiques en phase vapeur. Afin de comprendre quels mécanismes de croissance sont détectables et quelles interprétations en faire, nous avons étudié la phase vapeur durant des dépôts d' Al_2O_3 . Celle-ci a l'avantage d'avoir été étudiée dans la littérature [178][179][180]. Dans la suite, nous présenterons tout d'abord le principe de la spectrométrie de masse et le dispositif d'étude. Puis, nous verrons deux méthodes d'analyse: le spectre de fragmentation et le spectre de suivi de masse.

2.1.3.1. Description du dispositif et principe de fonctionnement

Le spectromètre de masse quadripolaire utilisé durant l'étude (Microvision 1000-CE, MKS) est connecté au réacteur ALD via la ligne d'évacuation. Le pompage à l'intérieur du spectromètre est assuré au moyen d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe primaire (pompe de secours en cas de défaillance du système de pompage normal). Dans des conditions normales, la pression étant trop élevée pour son fonctionnement optimal, elle est réduite de $5 \cdot 10^{-1}$ mbar dans la chambre de réaction à $1-3 \cdot 10^{-3}$ mbar dans la chambre du spectromètre au moyen d'un réducteur. Les espèces sont extraites du flux d'azote au moyen d'un orifice de 25 microns. Le spectromètre est constitué d'une chambre d'ionisation, d'un analyseur quadripolaire associé à un filtre de masse et d'un système de détection. Dans les conditions normales d'utilisation, la chambre du spectromètre de masse a une température autour de 70°C . Cependant, celle-ci peut atteindre 180°C grâce à la ceinture chauffante externe qui l'entoure. Cela permet d'éviter la condensation des espèces contenues dans le flux gazeux entrant. Les conditions d'acquisition sont ajustables au moyen du logiciel de commande *Process Eye*, fourni avec un PC de commande.

La chambre d'ionisation joue un rôle crucial dans la détermination des espèces analysées. Elle est équipée d'une source d'ionisation qui permet d'ioniser les molécules contenues dans le flux gazeux. L'ionisation est réalisée grâce au faisceau d'électrons créé par effet thermoélectrique à partir de filaments de tungstène. L'accélération des électrons est possible par création d'une différence de potentiel, qui en variant permet d'obtenir des énergies électroniques comprises entre 0 et 100 eV. Dans notre étude, elle est fixée à 70 eV (mode RGA – standard), ce qui correspond à un courant d'émission de 0,7 mA. Ceci est largement suffisant pour ioniser les espèces arrivant dans le spectromètre de masse (E_i = énergie d'ionisation : $E_{i\text{Oxygène}} = 13,62$ eV, $E_{i\text{Soufre}} = 10,36$ eV, $E_{i\text{Zinc}} = 9,39$ eV, $E_{i\text{Indium}} = 5,79$ eV et $E_{i\text{Aluminium}} = 5,99$ eV, etc.). À leur sortie de la chambre d'ionisation, les ions ont une énergie située entre 0 et 10 eV.

Les ions formés dans la chambre d'ionisation sont ensuite extraits vers l'analyseur quadripolaire grâce à un extracteur dont le potentiel varie entre 0 et 130V (fixé à 110 V). L'analyseur quadripolaire est constitué de quatre barreaux cylindriques qui permettent aux ions d'être séparés en fonction de leur masse grâce à la polarisation positive de deux tubes et la

polarisation négative des deux autres. Soumis au même champ, ils vont être accélérés et triés suivant la vitesse avec laquelle ils traversent l'analyseur ; les plus lents ayant des masses élevées et les plus rapides des masses faibles. La fiabilité des résultats dépend beaucoup des caractéristiques de l'analyseur, notamment de sa résolution, de la gamme de masse qu'il peut analyser et de sa sensibilité. L'analyseur utilisé nous permet d'étudier toutes les espèces dont les rapports masse/charge, notés m/z sont situés entre 0 et 300 uma.

Une fois sortis de l'analyseur, les ions sont déviés vers l'un des deux détecteurs présents : détecteur « Faraday » ou détecteur « electron multiplier » respectivement associé au mode Faraday et au mode Multiplier. Le mode Faraday peut s'utiliser dans toutes les situations, ce qui n'est pas le cas du mode Multiplier qui ne peut s'établir que dans un vide secondaire et est à utiliser de préférence pour des pics de faible intensité. Durant l'étude, nous avons travaillé principalement avec le mode Faraday. L'alignement de masse et la résolution sont gérés par un module autonome, mais peuvent être réglés à l'aide du panneau « Tune Instrument » du logiciel.

Bien que situé en sortie du réacteur, le spectromètre de masse permet de contrôler la chimie de la phase vapeur et de la corréler aux propriétés des couches minces synthétisées.

2.2. Qualification du module plasma RF : Elaboration de couches minces de ZnO par PEALD

2.2.1. Introduction

L'oxyde de zinc est un matériau dont les propriétés sont bien connues [181] et qui a fait l'objet de nombreuses études par ALD [182]. L'étude de sa croissance par PEALD est encore relativement récente [183][184][185][186][187][188][189][190].

Dans cette section, il s'agit de corréler les propriétés optiques, structurales et électriques et la croissance des couches minces d'oxyde de zinc déposées par PEALD à celles présentées dans la littérature existante. Pour cela, nous étudierons l'influence de la température de dépôt et de la puissance plasma sur la croissance et les propriétés des couches minces de ZnO. Ce sera également pour nous l'occasion de déterminer si le matériau possède les propriétés souhaitées pour être une couche fenêtre potentielle dans les cellules à base de CIGS. Il doit donc avoir une bonne transmittance ($T > 70\%$) et être suffisamment résistif (résistivité $> 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ – Cf 1.1.3.1).

2.2.2. Influence de la température de croissance

Le Tableau 2-3 présente les paramètres de croissance des couches minces de ZnO synthétisées dans cette étude. La séquence ALD a été optimisée au préalable et la saturation des couches est assurée pour les temps de pulse et de purge indiqués dans le tableau. La puissance plasma de travail est la puissance minimale à laquelle s'initie le plasma.

Tableau 2-3 Paramètres de croissance des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD en variant la température de dépôt.

Paramètre	ZnO
T_{dep}	60-250°C
Précurseurs	DEZ, plasma O ₂
Séquence ALD	DEZ/N ₂ /Plasma O ₂ /N ₂ = 2/3/9/3 s
Nombre de cycles total	≈ 800
Puissance plasma/O ₂ %	300 W/50%
Substrat	Verre borosilicate

La Figure 2.3 présente l'influence de la température de dépôt sur l'épaisseur des couches minces. Celles-ci ont été mesurées par profilométrie. L'épaisseur des couches minces de ZnO varie de deux façons différentes dans la gamme de température analysée. Entre 60 et 160°C, l'épaisseur varie très peu (écart type = 3,2 nm), ce qui correspond à la fenêtre ALD du ZnO. La vitesse de croissance moyenne γ est de 0,8 Å/cycle. Entre 160 et 200°C, l'épaisseur des couches minces diminue de façon quasi-linéaire lorsque la température augmente. Cette diminution de l'épaisseur indique une désorption de la monocouche formée ou une décomposition du DEZ.

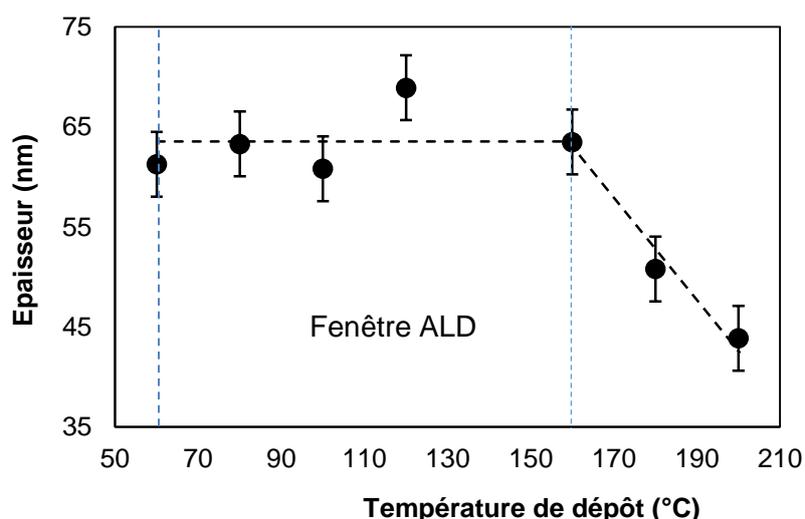


Figure 2.3 ZnO-PEALD : Influence de la température de dépôt sur l'épaisseur (la ligne en pointillés est un guide pour les yeux).

Lors des procédés de dépôt de ZnO par PEALD à partir de DEZ et d'un plasma Ar/O₂, les vitesses de croissance mesurées varient entre 0,5 et 3 Å/cycle [187][189]. Elles sont donc très dispersées et dépendent essentiellement de la configuration - type de réacteur, type de plasma, etc. Ici, la vitesse de croissance moyenne reste donc inférieure à ce qui est généralement obtenu. La fenêtre ALD du ZnO-PEALD peut se situer (1) entre 150 et 250°C [185][184], (2) entre 150 et 200°C [186] ou (3) entre 200 et 250°C [183]. Globalement, elle se situe donc entre 150 et 250°C. Ici, la fenêtre est donc située à plus basse température que ce qui a déjà été reporté dans la littérature, ce qui peut présenter un avantage lors de la fabrication des cellules.

D'autre part, notons que la fenêtre ALD du procédé s'étend sur une gamme de température plus large que ce qui est généralement observé pour le ZnO synthétisé par ALD [182]. En effet, il est très rare que sa limite à basse température soit inférieure à 100°C.

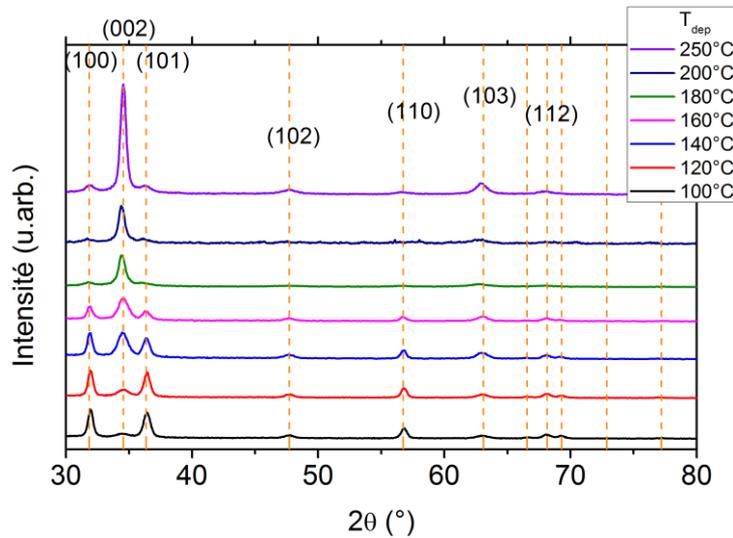


Figure 2.4 Influence de la température de dépôt sur la structure cristalline – diffractogrammes GIXRD des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD. La référence ZnO provient du fichier JCPDS 01-079-0205.

La Figure 2.4 présente l'évolution de la structure cristalline de l'oxyde de zinc suivant la température de croissance. Les pics de diffraction observés correspondent aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) de la structure hexagonale wurtzite généralement observée pour le ZnO (Cf Chapitre IV). Suivant la température de dépôt, certains pics sont plus ou moins apparents. Entre 100 et 140°C, les pics des réflexions (100) et (101) sont prépondérants, indiquant que les cristallites sont orientées parallèlement au substrat. À partir de 180°C, le plan (002) devient prédominant, tandis que l'importance des plans (100) et (101) diminue drastiquement entre 180 et 250°C. Cela indique que les cristallites sont majoritairement orientées suivant l'axe c, donc perpendiculairement à la surface du substrat. Cette évolution de la structure cristalline avec la température est caractéristique des couches minces à base de ZnO [182], même synthétisées par PEALD [184][185]. Parallèlement, la taille des domaines de cohérence varie significativement suivant la température. L'évolution de leur valeur (non montré) indique que le ZnO-PEALD est mieux cristallisé à 180°C.

La Figure 2.5 présente l'évolution de la transmittance des couches minces de ZnO-PEALD en fonction de leur température de croissance. L'ensemble des couches minces présente une transmission moyenne supérieure à 80% pour des longueurs d'onde situées entre 450 et 2000 nm. Bien que l'épaisseur des couches minces soit relativement faible, des variations importantes existent dans le proche UV quand la température change. En effet, le front d'absorption se déplace vers les hautes longueurs d'ondes quand la température de dépôt diminue. Les couches minces de ZnO synthétisées par PEALD sont connues pour leur très bonnes propriétés optiques, en particulier en ce qui concerne leur transmission [185][186]. Les résultats obtenus ici sont donc similaires à ceux reportés précédemment.

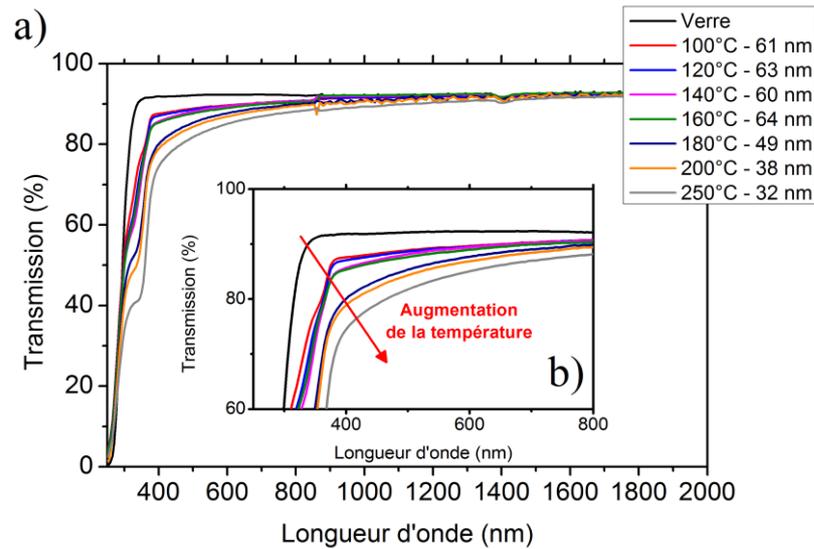


Figure 2.5 a) Influence de la température de dépôt sur la transmission des couches minces de ZnO PEALD. b) Zoom sur la transmission entre 300 et 800 nm.

La Figure 2.6 présente l'évolution de la résistivité des couches minces de ZnO-PEALD en fonction de la température de dépôt. La résistivité diminue de plusieurs ordres de grandeurs avec la température de croissance. Ainsi à 180°C, la résistivité est cent fois plus faible qu'à 100°C. D'ailleurs, les valeurs mesurées sont élevées mais comparables à celles reportées dans la littérature [183][185][191][187]. Kim *et al* ont observé la même tendance en variant la température de dépôt du ZnO [183]. Ils ont attribué la baisse de la résistivité à une diminution de la concentration des porteurs de charge. Ces modifications sont expliquées par la présence des défauts dans le réseau cristallin du ZnO, telle que la concentration de lacunes d'oxygène et de zinc interstitiel. Considérant leurs propriétés, ces couches minces de ZnO transparentes et résistives pourraient être utilisées comme couche fenêtre ZnO-i dans les cellules CIGS

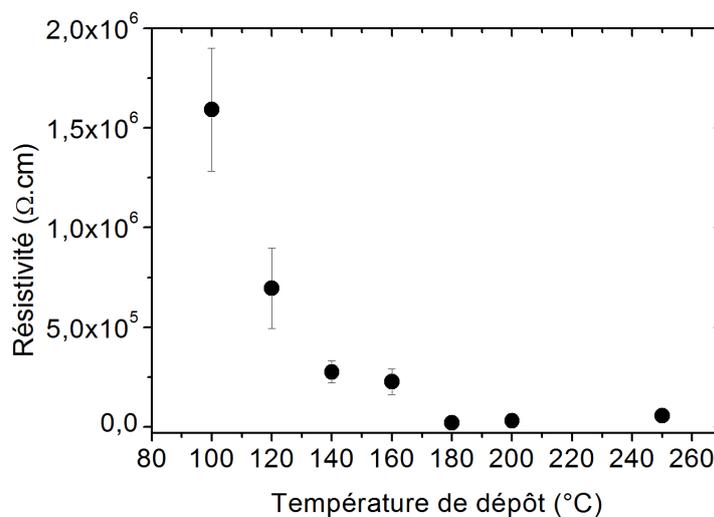


Figure 2.6 Influence de la température de croissance sur la résistivité des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD.

2.2.3. Conclusion

Dans cette section, nous avons étudié les propriétés des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD. Nous avons vu que la fenêtre ALD se situait entre 60 et 160°C, avec une vitesse de croissance moyenne de 0,8 Å/cycle. Cette valeur reste inférieure à ce qui a été reporté dans la littérature pour le ZnO-PEALD qui se situent entre 0,5 et 3 Å/cycle. L'analyse des propriétés structurales du ZnO a mis en évidence la structure hexagonale wurtzite du matériau, avec des variations d'orientation suivant la température. Les couches minces de ZnO déposées à des températures de croissance supérieures à 180°C, ont une meilleure cristallinité et une orientation préférentielle suivant l'axe c, tandis que pour des températures inférieures à 180°C, elles sont orientées suivant l'axe a. Ces évolutions structurales sont caractéristiques du ZnO synthétisé par les procédés ALD. Enfin, la résistivité du ZnO-PEALD diminue de plusieurs ordres de grandeur lorsque la température de dépôt diminue. L'ensemble des propriétés observées montre donc une forte dépendance à la température. Elles mettent également en évidence la possibilité d'utiliser le matériau comme couche fenêtre dans les cellules CIGS.

2.3. Qualification du spectromètre de masse quadripolaire : Analyse de la phase vapeur lors de dépôts d'Al₂O₃ par PEALD

2.3.1. Introduction

L'analyse porte sur l'étude de la phase vapeur durant des dépôts d'Al₂O₃ réalisés par PEALD. Cette analyse a pour objectif de qualifier - calibrer le spectromètre de masse et de déterminer quelles espèces peuvent être détectées dans l'environnement réactionnel. Elle se place également dans la continuité des études qui ont été menées pour qualifier le module plasma. Dans la première partie de cette section, nous allons étudier la phase vapeur durant un dépôt d'Al₂O₃ par la méthode des spectres de fragmentation. Dans la seconde partie de cette section, nous nous intéresserons à l'influence du temps de purge des précurseurs sur la concentration des espèces de la phase gazeuse. Pour cela, nous utiliserons la méthode de suivi de masse.

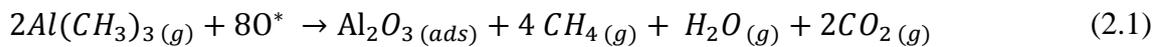
2.3.2. Méthode d'analyse par spectres de fragmentation

L'analyse de masse par spectres de fragmentation est la plus répandue car elle permet de mettre en évidence assez simplement les pics associés aux molécules contenues dans la phase vapeur. Le spectromètre utilisé durant l'étude permet ce type d'observation lorsqu'il est en vue *Chart*. Le Tableau 2-4 présente les paramètres de croissance des couches minces d'Al₂O₃ synthétisées par PEALD. Dans la séquence ALD, des temps très longs de purge ont été choisis afin de pouvoir distinguer l'évolution des espèces ayant les mêmes rapports m/z.

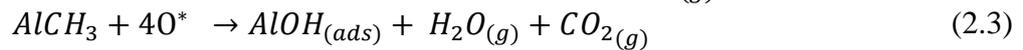
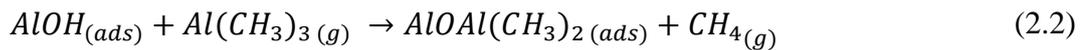
Tableau 2-4 Paramètres de croissance des couches minces d'Al₂O₃ synthétisées par PEALD.

Paramètre	Al ₂ O ₃
T _{dep}	160°C
Précurseurs	TMA, plasma O ₂
Séquence ALD	TMA/PlasmaO ₂ /N ₂ = 0,3/600/7/20s
Nombre de cycles total	≈ 800
Puissance plasma	300 W
Concentration O ₂	40%

Afin de comprendre les mécanismes qui se produisent en phase vapeur, la réaction globale suivante présente la réaction de formation de l'Al₂O₃ à partir de TMA et d'un plasma d'oxygène [179]:



Cette réaction globale pourrait être réalisée à partir des deux réactions d'adsorption suivantes :



À partir de ces réactions, on constate que les principaux produits réactionnels de la réaction de formation de l'alumine sont le CO₂, le CH₄ et H₂O. Elles montrent également le rôle important que jouent les radicaux dans la croissance du matériau.

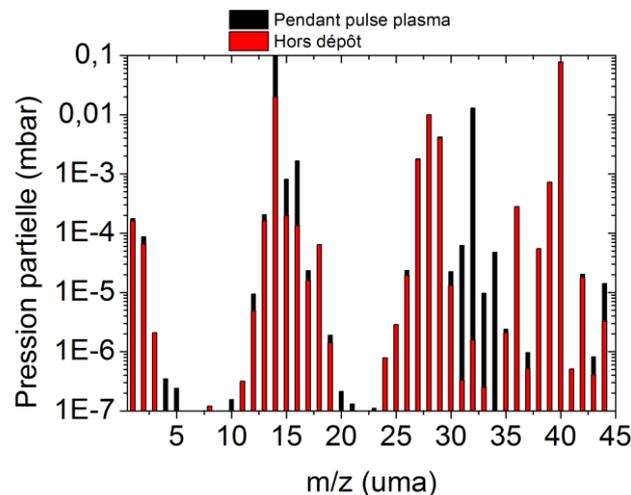


Figure 2.7 Spectres de masse hors dépôt (en rouge) et pendant les pulses plasma (en noir) pendant un dépôt d'Al₂O₃ sur une moyenne de 10 acquisitions.

La Figure 2.7.a présente le spectre de fragmentation - moyenné avant (en rouge) et durant un dépôt d'Al₂O₃ (en noir). En particulier, le spectre en noir est la moyenne de spectres mesurés durant les pulses plasma. L'analyse du spectre enregistré avant dépôt révèle une phase

vapeur dominée par les flux d'azote et d'argon. Il permet aussi de détecter un certain nombre d'impuretés dans la phase vapeur, soient :

- les impuretés dues à l'eau ($m/z = 1, 2, 17, 18$),
- les impuretés dues à l'atmosphère résiduelle du réacteur – notamment le CO ($m/z = 12, 16, 28$) et
- les gaz porteurs, azote ($m/z = 28, 14$) et argon ($m/z = 39$).

Il existe également plusieurs pics qui ne sont pas attribués et sont probablement dus aux résidus présents dans la zone d'évacuation du réacteur.

À partir du spectre obtenu durant le dépôt, plusieurs espèces et groupes d'espèces sont détectés dans la phase vapeur :

- L'oxygène moléculaire O_2^+ ($m/z = 32$) - précurseur.
- L'oxygène atomique O^+ ($m/z = 16$) provenant de la dissociation de O_2 dans le plasma, suite à des réactions sur les surfaces ou encore par ionisation dissociative dans le spectromètre de masse.
- Les groupes CH_3^+ ($m/z = 15$) provenant de réactions de surface ou de la dissociation du TMA.
- Les groupes CH_4^+ ($m/z = 16$ et $m/z = 15$) qui sont des produits de la réaction de formation de l' Al_2O_3 .
- L'aluminium ($m/z = 27$) provenant de la dissociation du TMA
- D'autres espèces telles que CO_2^+ ($m/z = 44$), CO^+ ($m/z = 28$), $[C_2H_x]^+$ ($m/z = [24-30]$) peuvent être présentes dans le réacteur. Leur mesure reste cependant délicate à cause des faibles proportions dans lesquels elles pourraient être et de la superposition avec des éléments de masses identiques (Par exemple avec l'azote - $m/z = 28$, présent en grande quantité dans le réacteur).

Globalement l'appréciation des pics reste incertaine, ce qui rend la méthode des spectres de fragmentation très difficile à exploiter dans notre étude.

2.3.3. Méthode d'analyse par suivi de masse

L'analyse par suivi de masse, consiste à suivre dans le temps une ou plusieurs masses. Il s'agit de la méthode qui sera la plus utilisée dans la thèse, car elle présente de nombreux avantages. En effet, elle permet de visualiser aisément les variations cycliques dues aux procédés ALD et donne par la même la possibilité d'identifier clairement à quel instant t de la séquence ALD apparaît une espèce. Elle offre également la possibilité de réaliser des analyses semi-quantitatives. Le spectromètre utilisé durant l'étude permet ce type d'observations lorsqu'il est en mode *Trend*.

Tableau 2-5 Paramètres de croissance des couches minces d'Al₂O₃ synthétisées par PEALD en variant les durées de purge.

Paramètre	Al ₂ O ₃
T _{dep}	160°C
Précurseurs	TMA, plasma O ₂
Séquence ALD	TMA/PlasmaO ₂ /N ₂ = 0,3/x/7/y s Avec x = {20, 60, 180, 600} et y = {20, 60, 180, 600}
Nombre de cycles total	≈ 800
Puissance plasma	300 W
Concentration O ₂	40%

Le Tableau 2-5 présente les paramètres de croissance de l'Al₂O₃-PEALD en variant les durées de purge. Nous analyserons dans un premier temps un spectre de suivi de masse, puis nous étudierons l'influence des temps de purge après le pulse plasma O₂ et le pulse de TMA. La Figure 2.8 présente le suivi des masses m/z = 15, 16, 27 et 32, effectué durant le dépôt d'Al₂O₃. Il correspond à la séquence ALD suivante : TMA/PlasmaO₂/N₂ = 0,3/20/7/600 s.

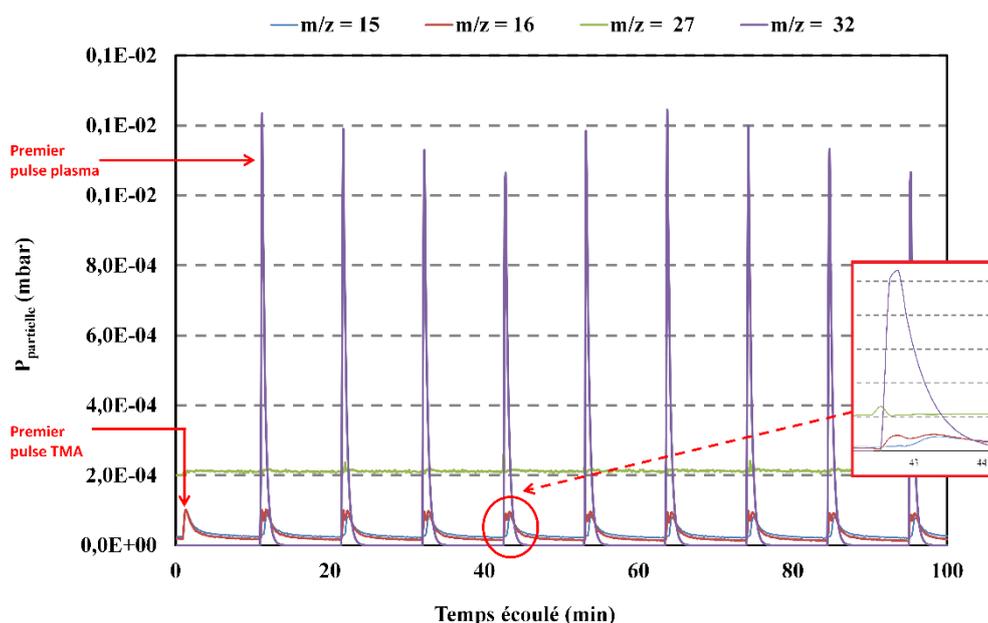


Figure 2.8 Suivi de masse (m/z = 15, m/z = 16, m/z = 27 et m/z = 32) durant un dépôt d'Al₂O₃ ; et zoom sur le suivi de masse durant l'alternance plasma/N₂/TMA/N₂ (encadré en rouge).

L'analyse de cette figure fournit de nombreuses informations. Tout d'abord, on peut constater que les proportions d'oxygène moléculaire (m/z = 32) paraissent beaucoup plus élevées que celles des autres espèces (un ordre de grandeur sur la pression partielle de l'O₂⁺). Ensuite, on constate que le maximum d'intensité du pic relatif aux rapports m/z = 32 et m/z = 16 (en partie associée à l'oxygène atomique) n'est pas stable. Ces variations démontrent une instabilité du plasma, ce qui nous permet de noter que même pour les procédés très répétitifs comme l'ALD, l'émissivité du plasma varie au cours du temps. Il est donc nécessaire de réaliser les mesures sur des temps longs et plusieurs fois si nécessaire pour définir une tendance.

D'autre part, l'analyse des masses ayant de faibles intensités (encadré rouge) révèle certaines caractéristiques de la méthode. Premièrement, en utilisant le suivi de masse, il est possible de distinguer le moment où les groupes CH_4 et l'oxygène atomique (tous deux à $m/z = 16$) entrent en jeu en les corrélant respectivement aux pulses de TMA et ceux du plasma. En effet, entre le premier pulse de TMA et le premier pulse plasma il s'écoule 10 minutes (600 s). Donc, le premier pic observé pour $m/z = 16$ est forcément dû à la formation de CH_4 dans le réacteur. A partir du second cycle ALD, on observe un double pic systématiquement pour cette masse. Le premier des deux pics correspond à la formation de O^+ durant le pulse plasma O_2 , le second correspondant au CH_4^+ . Deuxièmement, il faut noter que les groupes CH_4 apparaissent 1 à 5 secondes avant les groupes CH_3 ($m/z = 15$), ce qui nous permet de suggérer qu'ils sont liés et permet d'écarter l'hypothèse de la dissociation du TMA dans le spectromètre de masse (ce qui n'est pas possible avec l'analyse de spectres de fragmentation). Troisièmement, bien qu'en très faible concentration, il est possible de distinguer un pic pour le rapport $m/z = 27$, qui est associé à l'aluminium du TMA. Enfin, la purge de 10 minutes entre chaque pulse de TMA permet de déterminer avec une relative précision les durées au bout desquelles les espèces ne sont plus présentes dans la phase vapeur. Nous y reviendrons par la suite. Le suivi de masse permet donc de :

- Déterminer précisément les variations de masse qui se produisent
- Déterminer les espèces auxquelles sont associées ces masses
- Déterminer à quels instants de la séquence ALD apparaissent les espèces et les corrélérer à des mécanismes réactionnels
- Déterminer les temps de vie des espèces dans la chambre de réaction

2.3.3.1. Influence du temps de purge après le pulse de plasma O_2

La Figure 2.9 présente l'évolution des pressions partielles moyennées de CH_3^+ , CH_4^+ , O_2^+ et O^+ pour différentes durées de purge après le pulse de plasma.

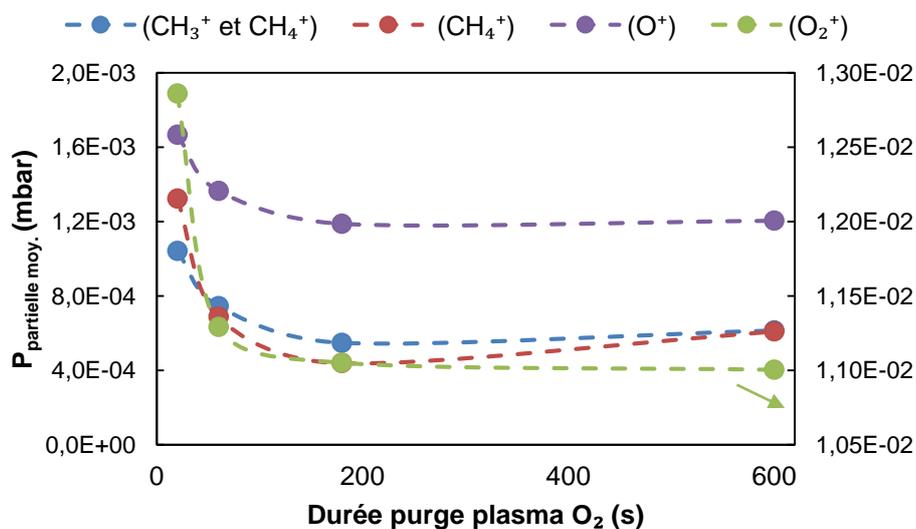


Figure 2.9 Influence du temps de purge d' O_2 sur les pressions partielles moyennées de chaque espèce

À partir de l'analyse par suivi de masse décrite précédemment, il est possible de distinguer à quelle espèce appartient un pic et donc de suivre l'évolution de cette espèce dans la phase vapeur. Chaque pression partielle est la moyenne des valeurs maximales mesurées sur 10 cycles ALD. En analysant la figure, on observe une décroissance de la pression partielle moyenne mesurée, quelle que soit l'espèce considérée, lorsque le temps de purge d' O_2 augmente. Ce phénomène est encore plus marqué en analysant la pression partielle d' O_2^+ . On observe, en effet, une diminution de sa pression partielle dès 60 s de temps de purge avec stabilisation entre 180 et 600 s. Généralement, durant des dépôts ALD (ou PEALD) de Al_2O_3 les temps de purge qui suivent le pulse du précurseur oxydant (H_2O ou O_2) sont très courts (< 6 secondes) par rapport à ceux de notre étude [178][192]. Ici, on voit que pour une purge de 20 s, les quantités de produits et réactifs importantes dans la phase vapeur. On peut donc supposer que dans des conditions standards de dépôt, ces éléments sont toujours présents en forte quantité dans le réacteur et peuvent par la suite donner lieu à des mécanismes réactionnels nombreux et complexes. Par exemple, durant ce procédé, on estime à environ 3 min le temps qu'il faut à l'oxygène (O_2^+) introduit dans le plasma pour être totalement évacué du réacteur.

2.3.3.2. Influence du temps de purge après le pulse de TMA

La Figure 2.10 présente l'évolution des pressions partielles moyennées de CH_3^+ , CH_4^+ , O_2^+ et O^+ pour différentes durées de purge après le pulse de TMA.

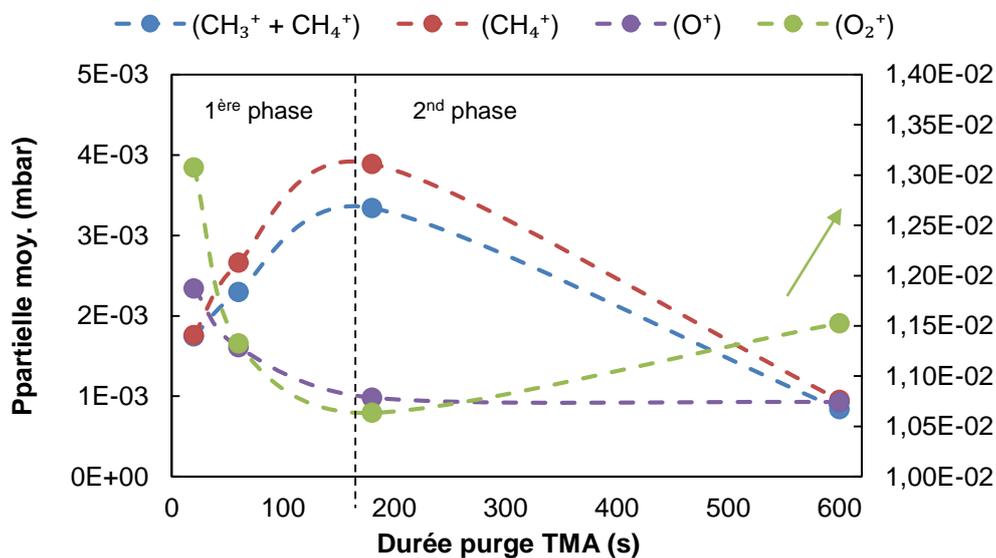


Figure 2.10 Influence du temps de purge de TMA sur les pressions partielles moyennées de chaque espèce.

En analysant la figure, on constate qu'en augmentant la durée de purge de TMA, les pressions partielles de O_2^+ et O^+ présentent le même comportement que précédemment. Ce n'est pas le cas pour le CH_3^+ et le CH_4^+ . Leurs pressions partielles passent par un maximum pour une durée de purge entre 60 et 180 s puis diminuent de nouveau. Ce comportement peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la durée de purge après le pulse de TMA, il existe une phase (1^{ère} phase) durant laquelle la réaction de formation d' Al_2O_3 se poursuit. Durant cette phase, il y a

production de CH_4 , perte de ligands CH_3 et surtout adsorption de l'oxygène par le TMA. On le voit notamment par la diminution des pressions partielles d' O^+ et O_2^+ . On peut donc supposer qu'à la fin de la première phase, la monocouche d' Al_2O_3 formée est complètement saturée.

Durant la seconde phase, la consommation d'oxygène s'atténue plus ou moins fortement. L'oxygène n'ayant pas réagi avec le TMA reste dans le réacteur et est expulsé sans avoir formé de l'alumine. L'augmentation observée pour une durée de purge de 600 s pourrait correspondre à la désorption. Parallèlement, la pression partielle d'oxygène atomique (O^+) devient rapidement stable, indiquant que cette espèce pourrait avoir été totalement consommée durant la première phase. Durant cette période, la production de CH_3 et de CH_4 diminue confirmant la fin de la réaction de formation d' Al_2O_3 .

2.3.4. Conclusion

Durant cette étude, nous avons mis en évidence différents mécanismes réactionnels intervenant dans la synthèse d' Al_2O_3 par PEALD dans le réacteur Sunale. L'analyse par spectrométrie de masse a permis d'identifier précisément les espèces intervenant dans la réaction de formation de l' Al_2O_3 , à partir du TMA et d'un plasma O_2 . Pour cela, l'utilisation de la méthode de suivi des masses a été essentielle. L'utilisation de la spectrométrie de masse a permis de mettre en évidence l'absence de procédé ALD au sens strict du terme, puisqu'il existe des réactions en phase vapeur. Pourtant, de longues durées de purge ont été nécessaires afin d'évacuer totalement les précurseurs de la phase gazeuse. Ces difficultés sont très probablement liées au volume relativement important de la chambre de réaction du Sunale. L'installation du spectromètre de masse a donc été utile pour suivre l'évolution de la phase gazeuse durant un procédé typique.

2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental qui sera utilisé durant l'étude. Celui est composé du réacteur de dépôt – le Sunale, qui est muni d'un module plasma radiofréquence déporté et d'un spectromètre de masse quadripolaire. L'installation de ces équipements étant récente, il a été nécessaire de les étudier. Pour cela, nous avons étudié la synthèse de ZnO par PEALD et démontré qu'il pouvait croître en respectant les caractéristiques de l'ALD et avec les propriétés typiques du ZnO . Sa croissance s'effectue dans une gamme de température plus large que celle généralement obtenue par ALD, avec des vitesses de croissance moyennes de $0,8 \text{ \AA/cycle}$. Il croît suivant une structure hexagonale wurtzite, présente une transparence supérieure à 80% dans le visible et possède des résistivités très élevées ($> 10^3 \Omega.\text{cm}$) à basse température. Cela fait de lui un bon candidat pour être une couche fenêtre dans les cellules CIGS. Lors de la qualification du spectromètre de masse, nous avons étudié les espèces créées en phase vapeur durant la synthèse d' Al_2O_3 . Nous avons mis en évidence les temps d'évacuation particulièrement longs ($> 3 \text{ min}$) des produits réactionnels de la chambre de réaction.

Après avoir étudié le mode de fonctionnement du module plasma et du spectromètre de masse à travers l'élaboration de couches minces de ZnO et d'Al₂O₃ respectivement, nous allons utiliser ces outils pour la synthèse et la caractérisation des couches minces. Le module plasma va permettre la génération de radicaux d'oxygène, qui peuvent s'avérer utiles, voire essentiels à la synthèse des ternaires étudiés dans cette thèse : In₂(S,O)₃ et Zn(O,S). À notre connaissance, l'In₂(S,O)₃ et le Zn(O,S) n'ayant jamais fait l'objet d'étude par PEALD, ce sera l'occasion pour nous d'étudier la réactivité du plasma vis-à-vis des matériaux binaires de base, qui sont respectivement l'In₂S₃ et le ZnS. Durant ces études comme celles des matériaux synthétisés par ALD, le spectromètre de masse pourra être utilisé comme outil de diagnostic des réactions qui se produisent en phase vapeur. Cependant, sa pression de fonctionnement étant relativement basse, il ne sera pas possible de l'utiliser dans tous les procédés.

3. Chapitre III: Elaboration de couches minces d' In_2S_3 et $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$

3.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons la croissance de couches minces de sulfure d'indium - In_2S_3 et d'oxysulfure d'indium - $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. L' In_2S_3 est un matériau très utilisé comme couche tampon dans les cellules photovoltaïques à base de CIGS. Cependant, tout comme le CdS, il présente un faible gap optique ($E_{g\text{théorique}} = 2,1 \text{ eV}$), ce qui limite l'absorption par le CIGS et donc les performances finales du dispositif.

Dans la première partie de ce chapitre (Cf §3.2), nous allons présenter un état de l'art sur la synthèse de couches minces d' In_2S_3 . Pour cela, les propriétés du matériau seront décrites en fonction de la technique de dépôt utilisée. Ensuite, nous étudierons plus spécifiquement la croissance et les propriétés de l' In_2S_3 synthétisé par ALD. Enfin, nous analyserons les enjeux liés à la croissance d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. La synthèse du matériau a été envisagée car elle offre la possibilité d'ajuster l'alignement de bande à l'interface absorbeur/couche tampon par modification de la composition (rapport $\text{S}/(\text{O}+\text{S})$). À cette occasion, nous présenterons les deux voies de synthèse envisagées pour l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

Bien que le procédé de synthèse d' In_2S_3 par ALD sur le réacteur Picosun ait été étudié durant la thèse de Pascal Genevée [154], le changement de configuration du réacteur (abordé dans le chapitre II) a entraîné un redimensionnement des procédés utilisés auparavant, dont le procédé de synthèse de l' In_2S_3 . Nous allons donc étudier la croissance et les propriétés de ces couches minces en fonction de la température de croissance (Cf §3.3). Ensuite, nous étudierons la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ (Cf §3.4) à partir des deux méthodes présentées dans la section 3.2. Ce sera l'occasion d'étudier la croissance et les propriétés des couches minces à partir de différents précurseurs d'oxygène – H_2O , O_2 , O_3 et plasma O_2 et par variation des paramètres de croissance.

Ensuite, une analyse comparative des deux échantillons – In_2S_3 et $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par XPS sera présentée (Cf §3.5). Les couches seront analysées par profilage à haute résolution, ce qui nous permettra de comprendre l'importance d'une bonne homogénéité en profondeur. Une corrélation sera effectuée entre la chimie de ces matériaux et les caractéristiques des procédés. Ce sera l'occasion d'apporter des informations qualitatives importantes sur les procédés de synthèse de l' In_2S_3 et l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, mais également de confirmer les hypothèses de croissance énoncées dans la partie 3.4.

Suite à ces analyses, nous discuterons des atouts et des améliorations possibles des matériaux pour leur utilisation en tant que couches tampon. Nous reviendrons notamment sur les challenges liés à l'utilisation de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ – précurseur d'indium et du précurseur d'oxygène utilisé pour la fabrication de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

3.2. Etat de l'art sur l' In_2S_3 et l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$

3.2.1. Présentation de l' In_2S_3 et de ses dérivés

La synthèse d' In_2S_3 et de ses dérivés a fait l'objet de nombreuses revues dans la littérature [193][194][58]. Dans la première partie de cette section, il s'agit de présenter l'influence de la technique de dépôt utilisée sur la composition et les propriétés de ce matériau. Dans la seconde partie, nous aborderons plus largement les enjeux de sa synthèse par ALD et les mécanismes de croissance impliqués.

3.2.1.1. Le monocristal d' In_2S_3

Le monocristal de sulfure d'indium – In_2S_3 peut adopter trois structures cristallines différentes : α , β et γ [193]. Cependant, les phases les plus répandues sont les phases α et β , la phase γ n'apparaissant qu'à haute température. Quel que soit la phase considérée, les monocristaux d' In_2S_3 ont une structure de type spinelle. Ainsi, les atomes d'indium sont présents dans les sites octaédriques et deux tiers sont dans les sites tétraédriques, menant à un composé de formule $[\text{In}_2]_{\text{Oh}}[\text{In}_{2/3}\square_{1/3}]_{\text{Th}}\text{S}_4$ (où \square est un site vide, Oh un site octaédrique et Th un site tétraédrique).

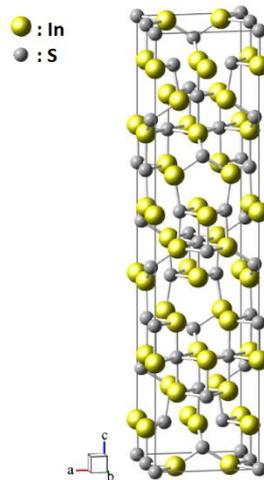


Figure 3.1 Mailles cristallines élémentaires de l' In_2S_3 - β [195].

Dans les monocristaux de la phase α , ces sites vides sont répartis de façon statistique dans une maille de type cubique, dont le paramètre de maille est fixé ($c_\alpha = 1,0774$ nm). Pour ceux cristallisant dans la phase β , les lacunes sont réparties suivant l'axe c d'une super structure composée de trois blocs de spinelle et dont les paramètres de maille sont $c_\beta = 3,2322$ nm et $a_\beta = 0,7619$ nm.

La Figure 3.1 présente la maille cristalline de l' In_2S_3 - β . Cette forme est la plus répandue à température ambiante. Les monocristaux d' In_2S_3 - β présentent un gap optique de 2 eV direct ou indirect et ont une conductivité de type n, celle-ci variant suivant les proportions de soufre.

3.2.1.2. Les couches minces d' In_2S_3 et de ses dérivés

La synthèse de couches minces d' In_2S_3 est possible par une variété de techniques de dépôt : ALD [196][197][198][1][199][154][200][201][202][203], évaporation, co-évaporation [204][205][206] [207][208][209], pulvérisation cathodique [210], pyrolyse [211][212], CBD [207][213][214][215], ILGAR [81] ou encore électrodépôt [216]. Les propriétés de ces couches minces sont très dépendantes de la technique utilisée. L'annexe 3-1 présente leur composition, ainsi que leurs propriétés structurales et optiques en fonction de la technique de synthèse utilisée. La composition du sulfure d'indium varie en fonction de la technique de dépôt. Ainsi, pour les procédés ALD, le rapport $\text{In/S} = 0,7$ de l' In_2S_3 est respecté, alors que ce n'est pas le cas lorsqu'il est synthétisé par évaporation ou encore par CBD. Bien souvent ce dernier conduit à la formation d'oxy(hydroxy) sulfures d'indium. D'autre part, les couches minces d' In_2S_3 cristallisent généralement suivant la phase β -tétragonale et ce quelle que soit la technique de dépôt envisagée. Quelques rares exceptions peuvent être observées pour les procédés en solution où certaines phases d'oxyde d'indium – cubique – peuvent coexister avec l' In_2S_3 . Par ailleurs, le gap optique du matériau varie généralement entre 2 et 2,9 eV suivant la technique de dépôt, mais aussi le type de transition considéré. Il existe une certaine ambiguïté quant à sa détermination. Dans les procédés ALD et pulvérisation cathodique cette transition est très souvent de type indirect. Cependant, dans les procédés en solution (CBD et pyrolyse), celle-ci est de type direct, vraisemblablement à cause de la présence de phases $\text{In}(\text{OH})_3$ dans les couches minces. De même, l' In_2S_3 synthétisé par (co)-évaporation montre souvent une transition optique de type direct, mais ceci est dû à leur stœchiométrie très proche de l' InS .

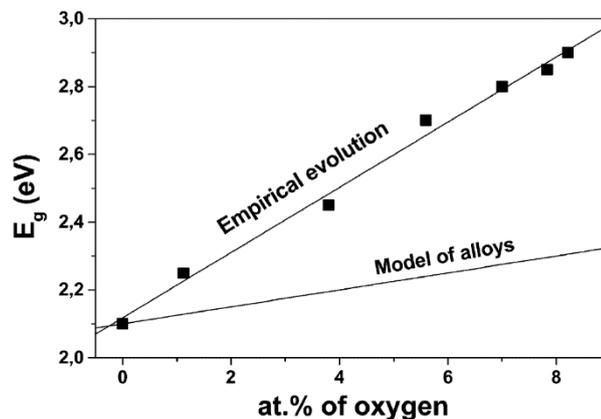


Figure 3.2 Evolution empirique du gap optique de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et du gap théorique attendu en fonction de la concentration d'oxygène [208].

D'autre part, du fait de son gap généralement autour de 2,4-2,5 eV (mesures expérimentales), un dopage extrinsèque du matériau est souvent envisagé pour améliorer ses propriétés optoélectroniques et notamment l'alignement de bande à l'interface absorbeur/couche tampon des cellules CIGS. Avec l'insertion d'éléments tels que l'oxygène ([2][208][212]), le zinc ([217]) ou l'aluminium ([209]), le gap du sulfure d'indium peut atteindre respectivement 2,9, 3,6 et 3,8 eV.

La Figure 3.2 présente l'évolution du gap optique observée pour des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisées par co-évaporation comparée à l'évolution théorique attendue [208]. Cette dernière est basée sur le modèle des alliages, déterminé par Hill (1974) sur la variation de leur gap en fonction de leur composition [218]. La Figure 3.2, montre que dans le cas de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, il existe une différence significative entre le modèle des alliages et les gaps optiques déterminés expérimentalement.

3.2.2. Synthèse d' In_2S_3 par ALD

Le Tableau 3-1 présente les paramètres de croissance de l' In_2S_3 reportés dans diverses études de la littérature. Asikainen *et al* ont développé en 1994 le procédé de synthèse d' In_2S_3 par ALD à partir de chlorure d'indium – InCl_3 et du H_2S , à des températures situées entre 300 et 400°C. Depuis ces premières expérimentations, le procédé de dépôt a beaucoup évolué et deux changements majeurs ont été réalisés : (1) le chlorure d'indium a été remplacé par l'acétylacétonate d'indium – $\text{In}(\text{acac})_3$ et (2) la température de croissance a significativement diminué ($T_{\text{dep}} < 250^\circ\text{C}$).

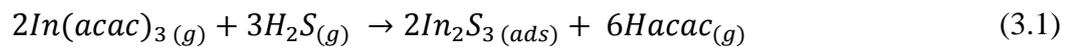
Tableau 3-1 Paramètres de croissance de l' In_2S_3 synthétisé par ALD obtenu de différentes études.

Auteurs	Précurseur A	Précurseur B	Programme (s) A/N ₂ /B/N ₂ =	T _{dep} (°C)	Vitesse de croissance (Å/cycle)
Chlorure d'indium(III) – InCl_3					
Asikainen <i>et al</i> [196]	InCl_3	H_2S	2/0,5/3/0,5	350-400	1,4
Indium (III) acétylacétonate – $\text{In}(\text{acac})_3$					
Yousfi <i>et al</i> [197]	$\text{In}(\text{acac})_3$	H_2S	0,3/0,5/0,3/0,5	160	0,6
Donsanti <i>et al</i> [198]	$\text{In}(\text{acac})_3$	H_2S	0,3/0,5/0,3/0,5	160	0,6
Naghavi <i>et al</i> [1]	$\text{In}(\text{acac})_3$	H_2S	0,7/1/0,5/0,8	180	0,7
Sterner <i>et al</i> [199]	$\text{In}(\text{acac})_3$	H_2S	0,4/0,4/0,4/0,4	160	0,53
Genevée <i>et al</i> [154]	$\text{In}(\text{acac})_3$	H_2S	1/3/1/2	160	0,33
In(III) N,N' -Diisopropylacetamidinate - $\text{In}(\text{amd})_3$					
McCarthy <i>et al</i> [200]	$\text{In}(\text{amd})_3$	H_2S	4/25 /0,4/25	150	0,89

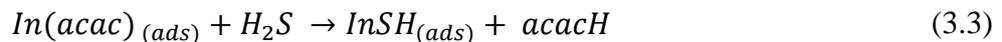
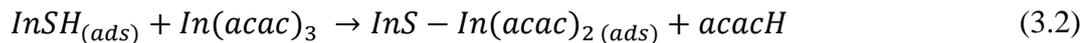
En effet, le chlorure d'indium nécessite des températures supérieures à 275°C pour être volatilisé, et par conséquent des sources aux designs spécifiques. Un autre inconvénient était la présence d'impuretés (chlore) dans les couches. En utilisant l' $\text{In}(\text{acac})_3$, la vitesse de croissance des couches a été significativement réduite ($1,4 \rightarrow \leq 0,7$ Å/cycle) à cause de la faible réactivité de ce précurseur (β -diketonate). Cependant, le précurseur a été préféré à l' InCl_3 , car il permet de travailler à plus faible température de dépôt ($< 250^\circ\text{C}$), essentiel pour l'application photovoltaïque. Un autre inconvénient de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et de nombreux autres précurseurs

d'indium est qu'ils laissent des impuretés d'oxygène dans les couches minces. MacCarthy *et al* ont récemment (2014) développé un précurseur d'indium - $\text{In}(\text{amd})_3$ permettant d'éviter ce problème. Avec ce nouveau précurseur, l' In_2S_3 peut être synthétisé à faible température et avec une vitesse de croissance de $0,9 \text{ \AA}/\text{cycle}$ [200].

Bien que la vitesse de croissance du matériau soit relativement faible en utilisant l' $\text{In}(\text{acac})_3$ comme précurseur d'indium et qu'il y ait un risque que des impuretés soient présentes dans les couches, nous avons choisi ce précurseur. En effet, il a déjà permis la synthèse de couches minces d' In_2S_3 dans des cellules CIGS ayant de bons rendements [197][1]. La réaction de formation de l' In_2S_3 à partir de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et du H_2S est la suivante:



Cette réaction peut être décomposée en deux réactions décrivant respectivement la saturation de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ sur une surface après adsorption d' H_2S (Réaction 3.3) et la saturation du H_2S sur une surface après adsorption d' $\text{In}(\text{acac})_3$ (Réaction 3.4). Durant la formation de l' In_2S_3 , les ligands acac réagissent avec l'hydrogène contenu dans le sulfure d'hydrogène pour former le principal sous-produit de la réaction – le Hacac:



L'objectif de cette étude étant de synthétiser l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par (PE)ALD, nous allons maintenant détailler les voies de synthèse possibles et les enjeux qui leurs sont liés.

3.2.3. Synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par ALD : les enjeux

Une variété d'éléments a déjà été envisagée pour réaliser des ternaires à base d' In_2S_3 et améliorer les propriétés de l'interface CIGS/ In_2S_3 (Cf Annexe 3-1). Parmi eux, nous avons souhaité étudier l'insertion d'oxygène dans l' In_2S_3 pour plusieurs raisons : l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ est 1) un matériau qui a déjà montré des propriétés modulables suivant le taux d'oxygène, 2) ayant permis d'atteindre un rendement de conversion maximum de 15,7% - le meilleur à l'heure actuelle sur l'ensemble des ternaires à base d' In_2S_3 [2] et 3) un matériau dont la synthèse est « plus accessible » en termes de procédé ALD, notamment dû à la diversité des précurseurs d'oxygène disponibles au laboratoire (H_2O , O_2 , O_3 , O_2 plasma).

Pour y parvenir, deux types de croissance sont possibles :

- Méthode 1 : L'insertion d'oxygène par insertion d' In_2O_3 dans l' In_2S_3 . Pour cela, la synthèse d' In_2O_3 doit être possible dans des conditions de croissance similaires à celles de l' In_2S_3 .
- Méthode 2 : L'insertion d'oxygène via des mécanismes d'échange entre le soufre contenu dans l' In_2S_3 et le précurseur choisi. Celui-ci devra être alors suffisamment réactif pour permettre cela.

Tableau 3-2 Procédés de synthèse d'In₂O₃ par ALD présentés dans la littérature.

Auteurs	Précurseur A	Précurseur B	Programme (s) A/N ₂ /B/N ₂ =	T _{dep} (°C)	Vitesse de croissance (Å/cycle)
Chlorure d'indium(III) – InCl₃					
Asikainen <i>et al</i> [219]	InCl ₃	H ₂ O	-	500	0,27
Cyclopentadienyliindium (I) - InCp					
Elam <i>et al</i> [163]	InCp	O ₃ , O ₂ , H ₂ O	2/4/2/2	250	1,3; 0,16; 0,068
Elam <i>et al</i> [220]	InCp	H ₂ O et O ₂	3/5/4/5	100 - 250	1 - 1,6
Trimethylindium - TMI					
Lee <i>et al</i> [221]	TMI	H ₂ O	1/10/3/10	217	0,39
Ott <i>et al</i> [222]	TMI	H ₂ O	5/60/10/60	252	> 10 (CVD)
Indium (III) acetylacetonate – In(acac)₃					
Nilsen <i>et al</i> [223]	In(acac) ₃	H ₂ O, O ₃	6/1/2/2- 6/1,5/2/1	165 - 225	0,2; 0,15
tris-(N,N'-diisopropyl-2-di(R)hynamido-guanidinato)-indium(III) - In[(ⁱPr)₂CNR₂]₃ R=Et ou Me					
Gebhard <i>et al</i> [224]	In[(ⁱ Pr) ₂ CNMe ₂] ₃	H ₂ O	8/10/3/10	230-300	0,4- 0,45
tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) indium-(III) – In(TMHD)₃					
Ramachandran <i>et al</i> [223]	In(TMHD) ₃	O ₂ plasma	5/5/5/5	75 - 450	0,14
3-(dimethylamino)propyl]dimethyl indium - DADI					
Maeng <i>et al</i> [225]	DADI	H ₂ O	1/10/1	275	0,6
Dimethylaminodimethylindium - DMLDMIn					
Kim <i>et al</i> [226]	DMLDMIn	H ₂ O	3/7/2/7	200 - 400	0 – 1,1

Synthèse d'In₂(S,O)₃ par insertion d'In₂O₃ dans l'In₂S₃ – superposition

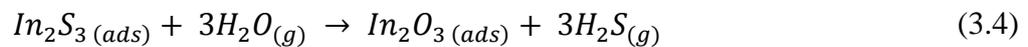
L'In₂O₃ est un matériau ayant une conductivité de type n [212]. Il possède un gap optique de 3,9 eV, de transition directe. Sa structure est généralement de type cubique et il cristallise suivant le plan (222). Le Tableau 3-2 présente les différents procédés de synthèse d'In₂O₃ par ALD décrits dans la littérature. On constate que sa fabrication par ALD est particulièrement lente, quel que soit le précurseur d'indium considéré. Historiquement, il a été synthétisé pour la première fois à partir de chlorure d'indium et d'eau (Asikainen *et al*) [219]. Par la suite (années 2000), il a été substitué par des précurseurs d'indium alternatifs tels que l'InCp, le TmIn ou l'In(acac)₃, notamment pour la synthèse à plus faible température [163][220][221] [223]. Cependant, les vitesses de croissance mesurées restaient faibles – de 0,07 à 0,39 Å/cycle - pour les procédés utilisant l'eau ou l'oxygène. Il a donc été nécessaire d'utiliser de l'ozone, qui a un degré d'oxydation élevé ou encore une combinaison d'eau et d'oxygène – pour pouvoir augmenter la vitesse de croissance au-delà de 1 Å/cycle. Plus récemment (années 2010), de nouveaux précurseurs à base d'amides ont prouvé leur efficacité pour la synthèse d'In₂O₃. Cependant, dans la plupart des cas, les procédés doivent être réalisés à haute température

(>250°C) pour que la vitesse de croissance puisse augmenter. Ces résultats indiquent la difficulté à synthétiser l'oxyde d'indium par ALD, et permettent de supposer que la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ n'en sera que plus complexe par cette voie.

Synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par mécanismes d'échange entre l' In_2S_3 et le précurseur d'oxygène

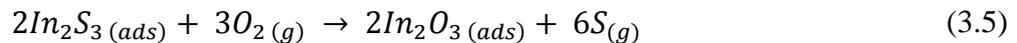
La synthèse des matériaux ternaires se fait généralement par mécanismes d'échange ou par superposition de couches (alliages). Par ALD, leur synthèse a très souvent lieu via des mécanismes d'échange [227][228][229]. Afin de savoir si cette voie de synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ était possible à partir des différents précurseurs d'oxygène dont nous disposons (H_2O , O_2 , O_3 , O_2 plasma), nous avons étudié les enthalpies standards de formation de différentes réactions entre l' In_2S_3 et ces précurseurs [49].

1-Réaction $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$



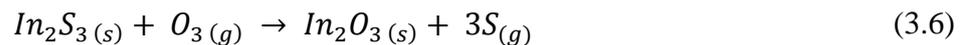
$$\Delta G = 98,4 \text{ kJ/mol à } 200^\circ\text{C}$$

2-Réaction $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$



$$\Delta G = -479,7 \text{ kJ/mol à } 200^\circ\text{C}$$

3-Réaction $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{O}_3$



$$\Delta G = -618,7 \text{ kJ/mol à } 200^\circ\text{C}$$

4-Réaction $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{O}^\circ$ (plasma)



$$\Delta G = -1413,3 \text{ kJ/mol à } 200^\circ\text{C}$$

L'analyse de ces enthalpies standards de formation montre que la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ risque d'être plus ou moins favorisée dans certains cas. L'eau n'est pas le candidat idéal pour substituer le soufre contenu dans l' In_2S_3 , alors que les autres précurseurs devraient pouvoir permettre le dopage, en particulier le plasma qui est le plus réactif. Cependant, les réactions ne conviennent pas à la réalité des réactions en jeu lors du procédé ALD (réactivité $\text{In}(\text{acac})_3$, réactivité de surface, pression), il convient de rester critique par rapport à ces données.

3.2.4. Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté l' In_2S_3 et ses propriétés. Le matériau est de type n et présente généralement une structure de type β -tétraгонаle, donc orientée suivant l'axe c. Nous avons notamment vu qu'il existait des disparités importantes en termes de propriétés structurales, optiques et de sa composition suivant la technique de dépôt utilisée pour sa synthèse. Les enjeux de sa synthèse par ALD ont été plus largement présentés et nous avons pu constater que les évolutions historiques du procédé de synthèse de l' In_2S_3 étaient liées à la nécessité de diminuer les températures de dépôt, conserver une vitesse de croissance raisonnable ($> 0,3 \text{ \AA/cycle}$) et réduire les impuretés présentes dans les couches. Le précurseur d'indium utilisé joue donc un rôle particulièrement important puisque c'est essentiellement lui qui est limitant. Parmi les précurseurs étudiés, l' $\text{In}(\text{acac})_3$ est le candidat qui a été retenu, car il permet de faire un compromis entre vitesse et température de croissance.

Nous avons également étudié les enjeux liés à la synthèse de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O}_3)$ par PEALD, qui n'a pour l'instant jamais été synthétisé par cette technique, bien que reporté ailleurs. Pour ce ternaire, nous avons envisagé deux modes de croissance. La croissance par superposition de couches minces d' In_2S_3 et d' In_2O_3 semble être très complexe car la synthèse d' In_2O_3 par ALD elle-même a prouvé être très lente. Ceci, en dépit des nombreux efforts qui ont été réalisés, notamment sur l'utilisation et le développement de nouveaux précurseurs d'indium. En effet, de nombreux précurseurs d'indium montrent une faible réactivité vis-à-vis de l'eau et des autres précurseurs d'oxygène. La croissance par mécanismes d'échange entre l' In_2S_3 et les précurseurs d'oxygène disponibles dans notre étude (H_2O , O_2 , O_3 , O_2 plasma) semble a priori la méthode qui donnera les meilleurs résultats. Celle-ci est peu favorisée dans le cas de l'eau et au contraire favorisée pour les autres précurseurs d'oxygène, en particulier dans le cas d'un plasma O_2 . Cependant, il sera nécessaire de tester l'ensemble des méthodes afin de valider les données thermochimiques. Dans la prochaine section, nous allons revenir sur la synthèse par ALD de l' In_2S_3 .

3.3. Etude du sulfure d'indium – In_2S_3

3.3.1. Etude des mécanismes de saturation lors de la synthèse d' In_2S_3 par ALD

Dans cette partie, nous allons étudier l'optimisation du procédé de synthèse de l' In_2S_3 par ALD. Celle-ci consiste à déterminer les temps de purge et de pulse optimum pour obtenir la saturation des monocouches formées. La synthèse du matériau s'effectue avec de l'acétylacétate d'indium - $\text{In}(\text{acac})_3$, et du sulfure d'hydrogène – H_2S , sur du verre borosilicate. La température de dépôt est fixée à 160°C , tandis que celle de la source d' $\text{In}(\text{acac})_3$ est fixée à 200°C . Les séquences ALD testées sont résumées dans le Tableau 3-3. Sauf indication contraire, tous les dépôts ont été réalisés moyennant 2000 cycles ALD. Durant ces expérimentations, la pression du réacteur est située entre 1 et 1,1 mbar.

Tableau 3-3 Séquences d'optimisation ALD de l'In₂S₃.

Test	2000*In(acac) ₃ /N ₂ /H ₂ S/N ₂ = a/b/c/d s			
	T _{pulse} In(acac) ₃ (s)	T _{purge} In(acac) ₃ (s)	T _{pulse} H ₂ S (s)	T _{purge} H ₂ S (s)
a)	0,1 ; 0,5 ; 1	5	0,1	5
c)	0,1	3; 5; 7	0,1	5
b)	0,1	5	0,1 ; 0,5 ; 1	5
d)	0,1	5	0,1	3; 5; 7

Les Figure 3.3.a et Figure 3.3.b présentent respectivement l'influence des durées de pulse de l'In(acac)₃ et du H₂S sur la vitesse de croissance (XRR) de l'In₂S₃. Dans les deux cas, l'augmentation du temps de pulse entraîne une diminution de la vitesse de croissance, tendance contraire à ce qui est généralement observé. Les faibles vitesses de croissance observées ci-dessus peuvent s'expliquer par l'encombrement stérique créé par l'In(acac)₃ [230][231][232][233]. En effet, la densité d'un ligand acac est jusqu'à 6 fois supérieure à celle mesurée pour les groupes méthyles par exemple [234]. Lorsqu'une surface est saturée par des espèces chimisorbées, la quantité de ces espèces sur la surface n'augmentera pas avec le temps, bien que leur nombre soit plus important dans la phase gazeuse. Ainsi, en augmentant le temps de pulse de l'In(acac)₃, le volume d'In(acac)₃ disponible non adsorbé à la surface augmente également, réduisant la quantité de sulfure d'hydrogène pouvant accéder à la surface. De la même manière, l'augmentation du temps de pulse H₂S n'augmentera pas la vitesse de croissance car le nombre de sites disponibles en surface est déjà limité. Cela signifie que c'est la durée de purge qui n'est pas assez longue, ce qui ne permet pas d'atteindre la saturation.

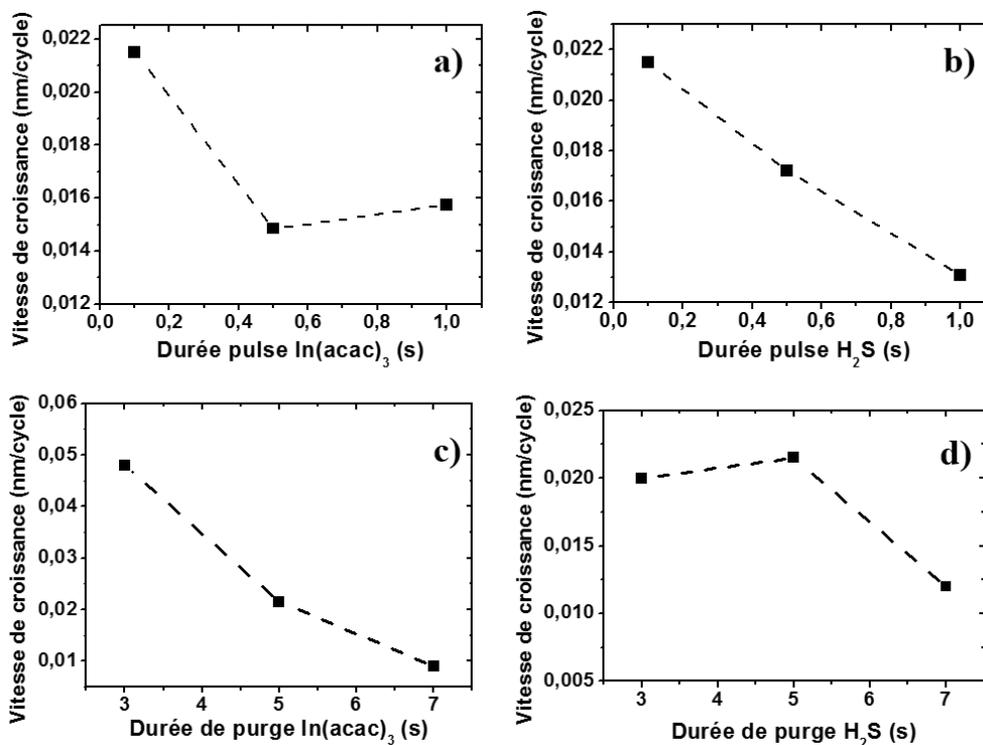


Figure 3.3 Influence des durées de pulse a) d'In(acac)₃ et b) H₂S et influence des durées de purge c) d'In(acac)₃ et d) H₂S sur la vitesse de croissance de l'In₂S₃ à T_{dep} = 160°C.

Les Figure 3.3.c et Figure 3.3.d présentent l'influence des durées de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ (Figure 3.3.c) et du H_2S (Figure 3.3.d) sur la vitesse de croissance de l' In_2S_3 . En augmentant la durée de purge après le pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$, la vitesse de croissance de l' In_2S_3 diminue progressivement. Aux temps de purge courts, l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et le H_2S présents à la surface en faible quantité effectuent des réactions. Pour éviter un tel phénomène, il faudrait allonger le temps de purge au-delà de 7 s, mais dans ce cas les vitesses de croissance deviennent très faibles – inférieures à $0,15 \text{ \AA}/\text{cycle}$. Par conséquent, la saturation n'est pas atteinte durant la synthèse de l' In_2S_3 . Un compromis consisterait à choisir un temps de purge situé entre 3 et 5 s. Parallèlement, l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la durée de purge du H_2S s'explique par les mêmes phénomènes. Le flux de gaz porteur n'est peut-être pas suffisant pour évacuer les précurseurs rapidement de la chambre de réaction. Pour rappel, c'est également l'une des limitations de ce type de réacteurs (Cf Chapitre I). Finalement, bien que la saturation ne soit pas obtenue, le programme ALD suivant sera utilisé dans la suite de l'étude : $\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,1/5/0,1/5 \text{ s}$.

3.3.2. Influence de la température de croissance sur les couches minces d' In_2S_3

Dans cette partie, l'influence de la température de dépôt sur la croissance et les propriétés de l' In_2S_3 est étudiée. Cette étude a pour objectif de déterminer la fenêtre de température qui permet d'obtenir la vitesse de croissance et les propriétés souhaitées pour la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Le Tableau 3-4 présente les conditions de croissance des couches minces d' In_2S_3 .

Tableau 3-4 Conditions de croissance de l' In_2S_3 .

Paramètre	In_2S_3
T_{dep}	140, 160, 180, 200, 220, 240 °C
Température $\text{In}(\text{acac})_3$	200°C
Précurseurs	$\text{In}(\text{acac})_3$, H_2S
Séquence ALD	{ $\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,1/5/0,1/5 \text{ s}$ } *2000
Substrat	Verre borosilicate, Si (100)

La Figure 3.4.a présente l'influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance de l' In_2S_3 . Bien que cette dernière augmente continuellement avec la température, une fenêtre ALD peut être distinguée entre 160 et 200°C. Cette fenêtre de température reste difficile à distinguer, mais la vitesse de croissance moyenne y est de $0,26 \text{ \AA}/\text{cycle}$. Cette vitesse de croissance moyenne est légèrement inférieure à celles généralement observées pour l' In_2S_3 - $0,3$ à $0,7 \text{ \AA}/\text{cycle}$ [1][196][197][199]. De façon surprenante, à 140°C, la croissance de la couche mince n'a pas lieu, signifiant une limitation du procédé dû à son énergie d'activation ou la faible volatilité de l' $\text{In}(\text{acac})_3$.

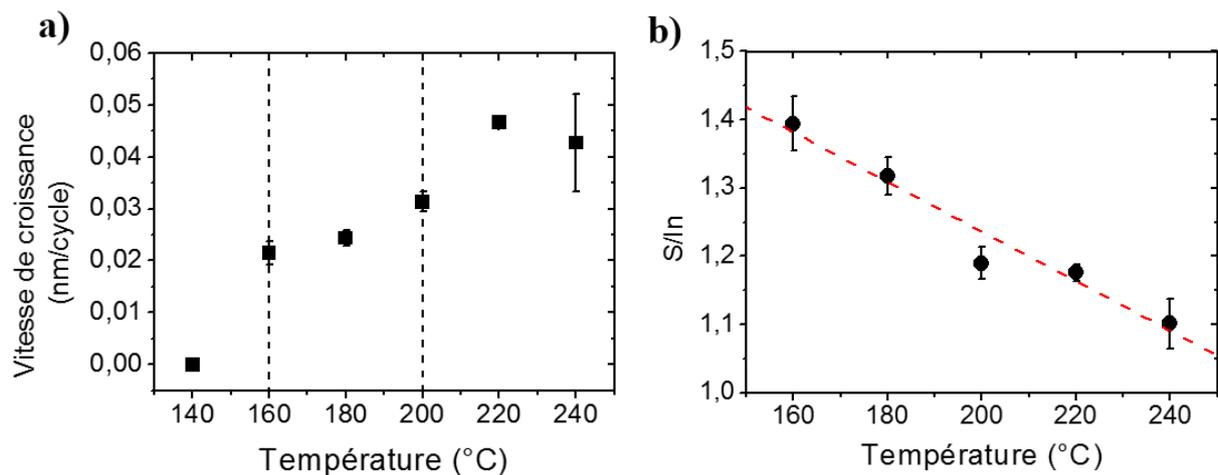


Figure 3.4 Influence de la température de dépôt sur a) la vitesse de croissance et b) sur le rapport S/In de l' In_2S_3 .

La Figure 3.4.b présente l'influence de la température de croissance sur le rapport S/In des couches minces synthétisées. Ce rapport a été déterminé à partir de mesures EDX. L'erreur sur la composition a été estimée en fonction des proportions d'oxygène mesurées, qui sont supposées appartenir à la couche de SiO_2 native formée à la surface du silicium. En augmentant la température de croissance, le rapport S/In diminue quasi-linéairement de 1,4 à 1,1 – le rapport théorique étant de 1,5. La diminution de ce rapport est cohérente avec un enrichissement du matériau en indium quand la température de croissance augmente. En d'autres termes, cela indique que la stœchiométrie 2:3 est perdue au profit d'une stœchiométrie 1:1. Ceci pourrait expliquer pourquoi la vitesse de croissance est plus élevée, puisque l' InS croît plus rapidement que l' In_2S_3 .

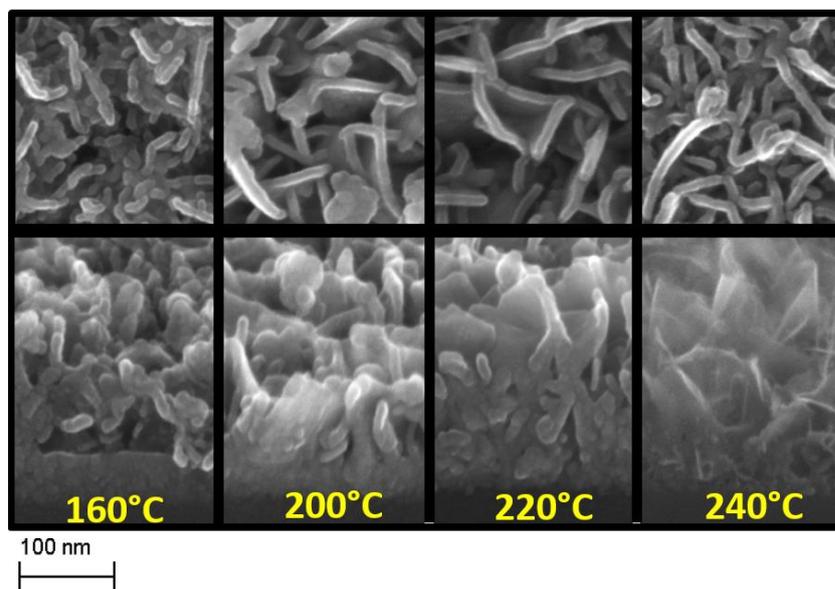


Figure 3.5 Influence de la température de dépôt sur la morphologie des couches minces d' In_2S_3 . Images MEB de surface (au-dessus) et en tranche (en-dessous).

La Figure 3.5 présente l'évolution morphologique des couches minces de sulfure d'indium en fonction de leur température de croissance. Les images de surface montrent globalement des couches minces ayant un aspect filamentaire. Les images en tranches révèlent la morphologie commune des couches minces : une couche dense et granulée en face arrière et une couche moins dense en face avant. Ce type de structure pourrait indiquer une croissance en deux étapes avec une phase durant laquelle le matériau est très dense et compact et une phase durant laquelle la croissance se fait par agrégation de petits ilots. Des structures identiques ont été identifiées pour des couches minces d' In_2S_3 par Sterner *et al* [199]. Dans cette étude, il est montré que l'épaisseur des couches avant et arrière dépend non seulement du nombre de cycles ALD, mais également de la température de croissance. Dans notre cas, il n'est pas possible d'établir une tendance globale car à 240°C , la mesure d'épaisseur de la couche dense a été compliquée. En effet, sa limite avec la couche peu dense est difficile à distinguer. Par ailleurs, cela pose également la problématique de l'homogénéité en profondeur de la composition des couches minces.

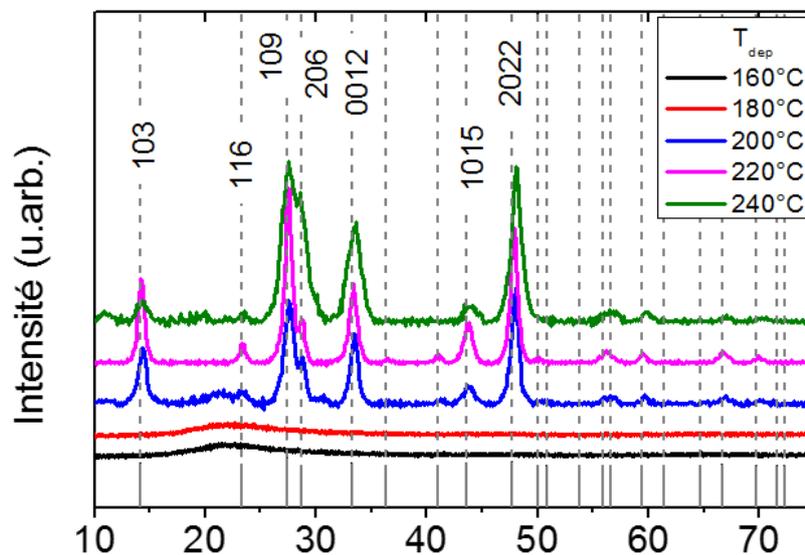


Figure 3.6 Diagrammes GIXRD des couches minces d' In_2S_3 en fonction de la température de croissance. En gris sont indiquées les positions des pics de la poudre In_2S_3 de référence issue de la base de données JCPDS 00-005-0731.

La Figure 3.6 présente l'évolution de la structure cristalline du sulfure d'indium en fonction de sa température de croissance et le Tableau 3-5 présente un récapitulatif des pics de diffraction observés, de leurs paramètres de maille, de leurs largeurs à mi-hauteur et des tailles de leurs domaines de cohérence calculés à partir de la formule de Debye-Scherrer. En augmentant la température, la structure de l' In_2S_3 varie d'une phase amorphe à une phase cristallisée. La présence des pics associés aux plans (103), (116), (109), (206), (0012), (1015) et (2022) sur le diagramme GIXRD de l' In_2S_3 suggère une structure cristalline de type β -tétraгонаle pour les couches minces synthétisées à $T_{\text{dep}} > 200^\circ\text{C}$ [1][196][197][201][202]. Cependant, l'évolution des paramètres de mailles suggère que le matériau subit des modifications structurales importantes. À 200 et 220°C , les paramètres de maille (Tableau 3-5) se rapprochent de la structure tétraгонаle de l' In_2S_3 (valeurs théoriques : $c = 3,2322$ nm et $a =$

$b = 0,7619 \text{ nm}$) [193]. En revanche, à 240°C , le rapprochement de leurs valeurs indique une transition vers une structure de type cubique (valeurs théoriques : $a = b = c = 1,0774 \text{ nm}$). À cette température, rappelons également que la composition de l' In_2S_3 tend vers un rapport $\text{In} : \text{S} = 1 : 1$. À partir de 200°C , l'augmentation significative de l'intensité des pics est due à une structure moins désordonnée. Parallèlement, les largeurs à mi-hauteur de certains pics augmentent avec la température, tandis que pour d'autres c'est la tendance contraire qui est observée. Ceci s'explique par une distribution inhomogène de la taille des domaines de cohérence sur une même couche mince (Tableau 3-5). Elles restent cependant plus élevées à 200 et 220°C .

Tableau 3-5 Récapitulatif des propriétés cristallines des couches minces d' In_2S_3 .

T_{dep} ($^\circ\text{C}$)	Plans de diffraction	Paramètres de maille (nm)			FWHM ($^\circ$)			Domaines de cohérence (nm)
		a	b	c	(109)	(0012)	(2022)	
160	Aucun	-	-	-	-	-	-	-
180	(109), (2022)	-	-	-	>2	-	>2	Très faibles
200	(103), (116), (109), (206), (0012), (1015), (2022)	0,38	0,38	2,48	1,08	0,8	0,75	9-17,5
220		0,76	0,76	1,08	0,74	0,84	0,76	12-17,5
240		0,88	0,88	0,7	1,4	1,53	1,09	6,5-11,5

La Figure 3.7.a présente l'influence de la température de croissance sur la transmission de l' In_2S_3 . Globalement, toutes les couches minces présentent une transparence moyenne (entre 500 et 2000 nm) supérieure à 75%, avec un maximum de 87,6% à 180°C et un minimum de 74,8% à 200°C . En plus de sa dépendance en température, celle-ci varie également en fonction de l'épaisseur de matériau déposée. En effet, les dépôts les plus épais se caractérisent par l'apparition d'oscillations plus ou moins rapprochées, caractéristiques de phénomènes d'interférences.

La Figure 3.7.b présente l'influence de la température de croissance sur le gap optique de l' In_2S_3 . Notons dans un premier temps que quelle que soit la température considérée, le gap optique mesuré - de transition indirecte, correspond à celui généralement mesuré pour l' In_2S_3 , soit entre 2 et 2,4 eV. Ensuite, l'information clé de cette figure concerne la variation du gap optique. Celle-ci est en effet indirectement liée à la température, puisque les changements observés ont pour origine les modifications structurales (Cf Figure 3.6). À 160°C et 180°C , les « grands » gaps optiques mesurés s'expliquent par la nature quasi amorphe de l' In_2S_3 . À partir de 200°C , les variations sont dues aux modifications cristallines. Ainsi, la chute observée à 200 et 220°C vers le gap théorique de l' In_2S_3 - 2,1 eV s'explique par le fait qu'on se rapproche de la structure tétragonale de l' In_2S_3 , tandis que l'augmentation observée entre 220 et 240°C est due à une transition vers la phase cubique de l' In_2S_3 . Par ailleurs, en ce qui concerne les propriétés électriques de l' In_2S_3 , elles ne montrent pas de dépendance à la température, même indirectement. Cependant, nous pouvons préciser que le matériau possède des résistivités relativement élevées ($>100 \Omega.\text{cm}$), ce qui n'a pas permis d'effectuer des mesures par effet Hall.

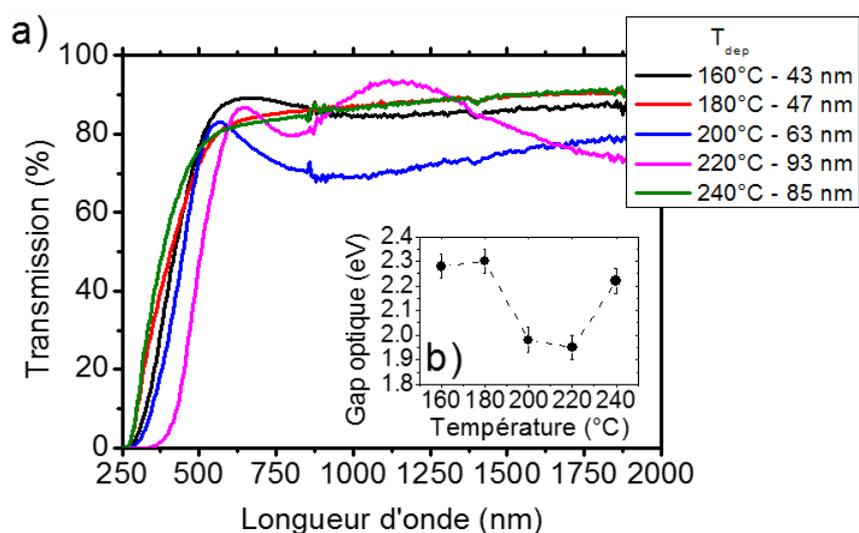


Figure 3.7 Influence de la température de croissance sur a) la transmission et b) le gap optique indirect de l'In₂S₃.

3.3.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les conditions d'élaboration des couches minces d'In₂S₃. Les paramètres de dépôt ont été optimisés, notamment les temps de pulse des précurseurs et les temps de purge afin de trouver un compromis entre vitesse de croissance et conditions de croissance ALD. Le programme retenu à la fin de cette analyse est le suivant : In(acac)₃/N₂/H₂S/N₂ = 0,1/5/0,1/5 s. Celui-ci sera utilisé pour l'ensemble des procédés développés et étudiés par la suite lors de la synthèse d'In₂(S,O)₃.

D'autre part, nous avons également étudié l'influence de la température de dépôt sur la croissance, les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques de l'In₂S₃. La fenêtre ALD du matériau se situe entre 160 et 200°C avec une vitesse de croissance moyenne de 0,26 Å/cycle. Parallèlement, nous avons vu que le rapport S/In, déterminé par EDX, diminuait quasi linéairement (de 1,4 à 1,1) quand la température de dépôt augmentait, indiquant un enrichissement de l'In₂S₃ en indium et par la même un déplacement de la stoechiométrie vers celle de l'InS. Par ailleurs, les couches minces présentent toutes la même morphologie, avec une couche dense et granulée en face arrière et une couche moins dense et filamentaire en face avant. Des variations sont observées avec la température, notamment en termes de densité et d'épaisseur de ces sous-structures. En ce qui concerne la structure cristalline de l'In₂S₃, des variations ont pu être identifiées : 1) entre 160 et 180°C, le matériau a une structure amorphe ou très peu cristallisée, 2) entre 200 et 220°C, il présente une structure β-tétragonale avec des grains de tailles différenciées et 3) à 240°C, il présente une structure β-tétragonale à paramètres de maille « rapprochés », indiquant que celle-ci s'apparenterait à une structure cubique de l'In₂S₃, caractérisée par des grains de faibles tailles et un désordre cristallin. Sur le plan optique, les couches minces d'In₂S₃ présentent des transmissions allant jusqu'à 87% à 180°C. Les gaps optiques calculés varient entre 1,95 et 2,3 eV ± 0,05eV et présentent une forte dépendance à la structure du matériau. Les gaps optiques les plus proches de la valeur théorique attendue ont été mesurés à 200 et 220°C, lorsque la structure du matériau semble la plus proche de celle du

cristal In_2S_3 β -tétraédrique. Les plus éloignés (élevés) correspondent aux couches minces présentant des structures amorphes ou désordonnées (160, 180 et 220°C). Enfin, les propriétés électriques des matériaux restent difficiles à évaluer à cause de leurs résistivités élevées. À partir des résultats de cette étude, les paramètres de dépôt ont été déterminés pour l'étude de l' In_2S_3 par dopage à l'oxygène. Ceci sera plus amplement présenté dans la suite de l'étude.

3.4. Etude de l'oxysulfure d'indium - $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$

3.4.1. Introduction

Dans la section 3.2, nous avons présenté les différents modes de croissance possibles pour l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$: (1) par superposition d' In_2S_3 et d' In_2O_3 et (2) par mécanismes d'échange entre ces différents précurseurs et le soufre contenu dans l' In_2S_3 .

Nous avons donc essayé dans un premier temps la synthèse directe d' In_2O_3 à partir d'eau, d'oxygène, d'ozone ou d'un plasma d'oxygène. Aucune de ces méthodes n'a permis de faire croître le matériau, aussi bien sur Si que sur verre. L'augmentation de la température de croissance n'a pas non plus permis de s'affranchir de ces limites. Bien que la synthèse d' In_2O_3 à partir d' $\text{In}(\text{acac})_3$ et d'eau/ozone a été démontré par Nilsen *et al*, les conditions de croissance dans lesquelles nous travaillons et le réacteur utilisé ne nous permettent d'atteindre cet objectif.

Nous avons ensuite tenté la synthèse du matériau à partir de la seconde méthode de croissance et ce, en insérant des pulses du précurseur étudié au lieu des pulses d' H_2S durant la synthèse d' In_2S_3 . Dans la section qui suit, nous allons présenter la croissance et les propriétés des couches ainsi formées. Nous étudierons dans un premier temps l'insertion d'oxygène avec de l' H_2O , de l' O_2 et de l' O_3 . Par la suite, nous aborderons la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ assistée par plasma.

Certains résultats de cette section ont fait l'objet d'une publication détaillée, intitulée « Synthesis of indium oxo-sulfide films by atomic layer deposition: The essential role of plasma enhancement » (Beilstein Journal of Nanotechnology, 2013) [203].

3.4.2. Insertion d'oxygène dans l' In_2S_3 avec H_2O , O_2 et O_3

3.4.2.1. Croissance et propriétés des couches minces

Le Tableau 3-6 présente les conditions de croissance des couches minces synthétisées en substituant des pulses d' H_2S par H_2O , O_2 et O_3 . La température de croissance a été fixée à 160°C pour effectuer la synthèse dans la fenêtre ALD et celle du procédé $\text{In}_2\text{S}_3+\text{H}_2\text{O}$ à 200°C afin de favoriser davantage la synthèse de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par cette voie, dont l'enthalpie standard de formation semble indiquer qu'elle correspond au procédé le moins favorisé.

Tableau 3-6 Conditions de croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisé en utilisant H_2O , O_2 et O_3 .

Paramètres	In ₂ S ₃ + H ₂ O	In ₂ S ₃ + O ₂	In ₂ S ₃ + O ₃
T _{dep}	200°C	160°C	160°C
Température		200°C	
In(acac) ₃			
Précurseurs	In(acac) ₃ , H ₂ S, H ₂ O	In(acac) ₃ , H ₂ S, O ₂	In(acac) ₃ , H ₂ S, O ₃
Séquence ALD	20·In ₂ S ₃ + In ₂ O ₃ In ₂ S ₃ = {In(acac) ₃ /N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/5/0,1/5 s}·20 In ₂ O ₃ = {In(acac) ₃ /N ₂ /H ₂ O/O ₂ /O ₃ /N ₂ = 0,1/5/0,1/5 s}		
Substrat	Verre borosilicate, Si (100)		

Le Tableau 3-7 présente les principales propriétés des couches minces fabriquées par ces méthodes de synthèse. Les mesures de composition ont été réalisées par EDX. L'analyse de la couche mince synthétisée par insertion d'oxygène via H₂O révèle qu'elle a une structure β-tétragonale correspondant à celle de l'In₂S₃. Le diagramme de diffraction (non montré) révèle qu'il n'y a aucun déplacement de pic, indiquant que le matériau ne contient probablement pas d'oxygène. Cette observation se corrèle avec l'absence de modification du gap optique – 2,05 eV ± 0,05 eV. Le rapport S/In = 1,58 est très proche de celui de l'In₂S₃ stœchiométrique, ce qui suggère qu'il n'y a effectivement aucune insertion d'oxygène dans les couches.

Tableau 3-7 Propriétés structurales, optiques et composition des couches minces d'In₂(S,O)₃ synthétisées à partir d'oxygène et d'ozone.

Précurseur d'oxygène	Vitesse de croissance (nm/cycle)	Structure - GIXRD	Gap optique (eV) (±0,05 eV)	S/In
H ₂ O	0,05	β-tétragonale In ₂ S ₃	2,05	1,58
O ₂	0,017	β-tétragonale In ₂ S ₃	1,96	2,55
O ₃	0,02	Amorphe	2,34	2,48

Le matériau synthétisé par insertion d'oxygène (O₂) possède également une structure β-tétragonale correspondant à celle de l'In₂S₃. Ce résultat est surprenant car à cette température de croissance, l'In₂S₃ présente une structure très peu cristallisée. Rien ne permet actuellement d'expliquer pourquoi l'insertion d'oxygène produit un tel effet. Cependant, il est possible que celui-ci permette d'éliminer les composés indésirables (ligands, impuretés diverses, etc.) présents en surface. Dans ce cas, une amélioration de la croissance et de la structure du sulfure d'indium serait possible, sans jamais que le précurseur ne puisse réagir avec la couche. Ceci est en corrélation avec le gap optique qui est inchangé. De plus, bien que de faibles traces d'oxygène soient détectées, elles correspondent très probablement à la contamination surfacique ou la couche de SiO₂ présente à la surface des substrats. En effet, le taux de soufre dans la couche est très élevé et le rapport S/In excède largement la valeur théorique de 1,5.

Des résultats similaires sont obtenus pour la synthèse d'In₂(S,O)₃ par insertion d'ozone. Aucune trace d'insertion d'oxygène ne peut être confirmée pour cette couche mince. En effet,

le gap optique reste bien éloigné de ce à quoi on pourrait s'attendre considérant les taux d'insertion utilisés. De plus, la composition de la couche confirme bien qu'il s'agit bien de sulfure d'indium. Cependant, l'écart à la stœchiométrie reste inexpliqué. Contrairement à ce qui a été observé avec l'oxygène, les couches conservent bien leur caractère amorphe.

3.4.2.2. Discussion

L'analyse des propriétés des couches minces synthétisées par insertion d'eau dans l' In_2S_3 montre que l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ ne pourra être synthétisé par cette voie. L'absence de croissance pour l' In_2O_3 seul confirme la faible réactivité de l'eau vis-à-vis des β -diketonates ($\text{In}(\text{acac})_3$, $\text{In}(\text{hfac} = \text{hexafluoropentanedionate})_3$, $\text{In}(\text{thd} = 2,2,6,6\text{-tetramethyl-3,5-heptanedionate})$) [163][220]. Cependant, bien que la croissance d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ ne soit pas possible par superposition de couches, elle peut généralement se faire par mécanismes d'échange. Dans le cas de la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ avec l'eau, de tels phénomènes ne semblent pas se produire, ce qui confirme l'analyse thermochimique réalisée dans la section 3.2.3.

Parallèlement, l'impossibilité de faire croître l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ avec l'oxygène et l'ozone s'explique également par le manque de réactivité de ces agents vis-à-vis de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. Ainsi, bien que les réactions entre l' In_2S_3 et ces précurseurs aient montré des enthalpies de formation négatives, cela montre bien que les réactions considérées sont différentes de celles du procédé.

Après avoir tenté d'insérer de l'oxygène dans l' In_2S_3 avec de l'eau, de l'oxygène et de l'ozone, cela n'a finalement été possible que par assistance d'un plasma O_2/Ar , beaucoup plus réactif. La première synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par PEALD a été réalisée avec un rapport cyclique O_2 plasma/ $(\text{H}_2\text{S}+\text{O}_2$ plasma) = 50%. Dans la section suivante, nous présenterons les propriétés des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisées par ALD activé par plasma ainsi que les mécanismes de croissance associés à ce nouveau mode de croissance.

3.4.3. Synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par ALD activé par plasma

3.4.3.1. Influence du nombre de cycles In_2O_3

3.4.3.1.1. Conditions expérimentales

Dans la première partie de cette section, nous allons étudier l'optimisation du procédé de synthèse de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par PEALD par variation du nombre de cycles d' In_2S_3 . La température de dépôt est fixée à 160°C , afin d'effectuer la synthèse dans la fenêtre de température de l' In_2S_3 . Les temps de pulse et de purge du pulse plasma ont été choisis afin de permettre la stabilisation du plasma et le nombre de cycles In_2O_3 a été mis initialement à deux pour renforcer l'insertion d'oxygène. Le mélange gazeux du plasma Ar/O_2 fixe la concentration d'oxygène à 40% et la pression de travail est de 1,1 mbar.

Tableau 3-8 Conditions de croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ en variant le nombre de cycles In_2O_3 avec plasma O_2 .

Paramètre	In_2S_3 + plasma O_2
-----------	---

T_{dep}	160°C
Température In(acac) ₃	200°C
Précurseurs	In(acac) ₃ , H ₂ S, plasma O ₂
Séquence ALD	$n \cdot \text{In}_2\text{S}_3 + 2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ $\text{In}_2\text{S}_3 = \{\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,1/5/0,1/5 \text{ s}\} \cdot n$ $\text{In}_2\text{O}_3 = \{\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{Plasma O}_2/\text{N}_2 = 0,1/5/7/3 \text{ s}\}$ Avec $n = 15,20,25,30,35,40 \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3\% = \{11,8; 9,1; 6,3; 5,4; 4,8\}\%$
Nombre de cycles total	≈ 2000
Puissance plasma	2600 W
Substrat	Verre borosilicate, Si (100)

3.4.3.1.2. Propriétés des couches minces d'In₂(S,O)₃

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** a présente l'influence du nombre de cycles d'In₂O₃ sur la vitesse de croissance de l'In₂(S,O)₃ et la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** b présente l'influence du nombre de cycles total sur l'épaisseur de la couche mince déposée. Entre 4,8% et 9,1% de cycle d'In₂O₃, la vitesse de croissance augmente de 0,12 Å/cycle à 0,35 Å/cycle et décroît ensuite. Entre 6,3% et 9,1% de cycle In₂O₃, les vitesses de croissance mesurées pour les échantillons d'In₂(S,O)₃ sont supérieures à celle mesurée pour l'échantillon In₂S₃ de référence. En dehors de cette région, elles sont inférieures à celle de l'In₂S₃. Sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** b, une augmentation linéaire de la vitesse de croissance peut être observée jusqu'à 1500 cycles. Au-delà de cette valeur, la vitesse de croissance moyenne semble augmenter comme on peut le voir avec le changement de pente.

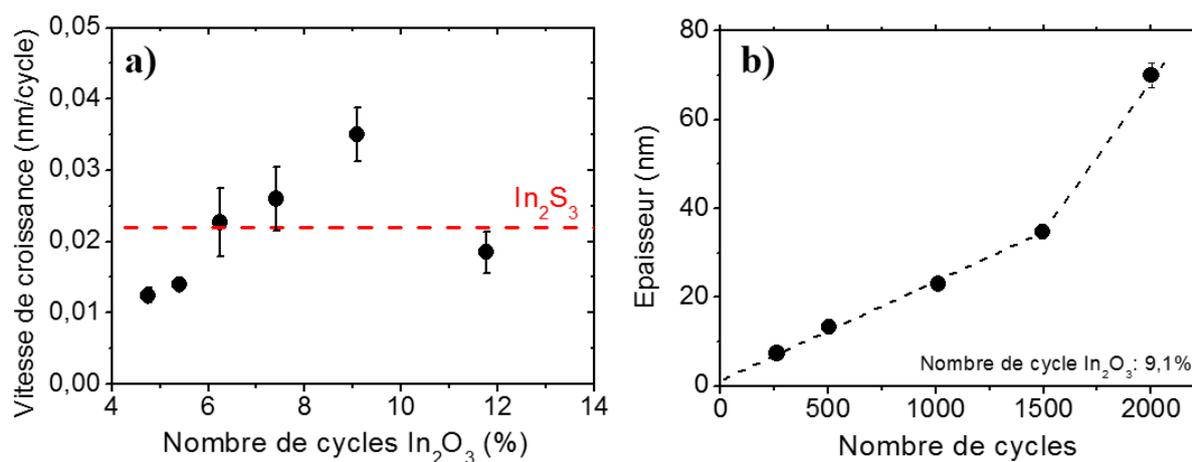


Figure 3.8 Influence du nombre de cycles In₂O₃ sur a) la vitesse de croissance des couches minces d'In₂(S,O)₃ synthétisées par PEALD (la ligne en pointillés rouge est la référence In₂S₃ de l'étude) et b) sur l'épaisseur des couches minces (la ligne en pointillés est un guide pour les yeux).

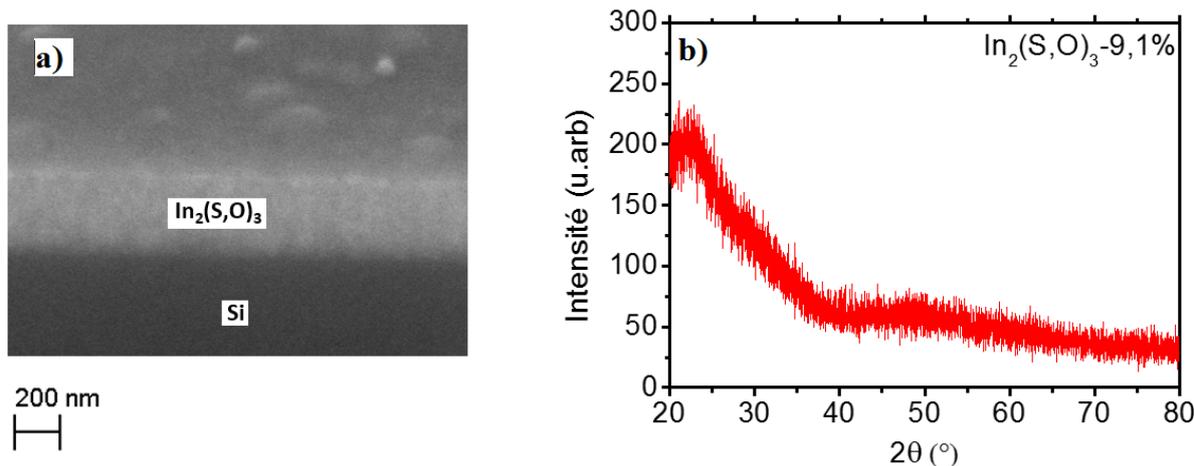


Figure 3.9 a) Images MEB du dépôt $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -9,1% en section. b) Diagramme GIXRD de l'échantillon $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -9,1%.

La Figure 3.9.a représente une image MEB en section de la couche mince d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -9,1%. Celle-ci est représentative de l'ensemble des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ étudiées. Contrairement au binaire In_2S_3 (Cf § Figure 3.5), les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisées par PEALD sont compactes, denses et ne semblent présenter aucun grain.

La Figure 3.9.b présente le diagramme GIXRD obtenu pour l'échantillon $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -9,1%. Aucun pic de diffraction n'a pu être détecté, indiquant que le matériau est très peu cristallisé, voire amorphe. Toutes les autres couches sont également amorphes, ce qui n'est pas surprenant car l' In_2S_3 synthétisé à cette température est très peu cristallisé. Dans les procédés ALD, la cristallinité des couches minces dépend fortement de leur pureté [235]. Ceci est également vrai pour les procédés PEALD, dans lesquels la capacité du plasma à enlever les ligands du précurseur métallique va jouer un rôle primordial dans l'obtention de couches cristallines. Ainsi, ce sont les caractéristiques même du plasma qui peuvent influencer la cristallinité : (1) sa nature et sa composition (O_2 , H_2O , etc.) [236] ou encore (2) sa configuration i.e. plasma déporté ou plasma direct [237]. Par exemple, il a été montré que des couches minces d' HfO_2 pouvaient cristalliser sous un plasma O_2 direct, alors que ce n'était pas le cas pour un plasma déporté. Nous verrons par la suite (Cf § 3.5), comment la chimie de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et celle de l' In_2S_3 peuvent affecter leurs structures cristallines respectives.

La Figure 3.10.a présente l'évolution de la transmission des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisées par PEALD en fonction du nombre de cycles In_2O_3 . Lorsque celui-ci augmente, on observe un déplacement du front d'absorption des longueurs d'onde élevées aux longueurs d'onde plus faibles, indiquant une modification du gap optique.

Parallèlement, la Figure 3.10.b montre l'influence du nombre de cycles d' In_2O_3 sur le gap optique de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Celui-ci augmente de $2,3 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ pour de l' In_2S_3 pur à $3,3 \text{ eV}$ pour la couche mince présentant le rapport $\text{O}_2 \text{ plasma}/(\text{H}_2\text{S}+\text{O}_2 \text{ plasma})$ le plus élevé.

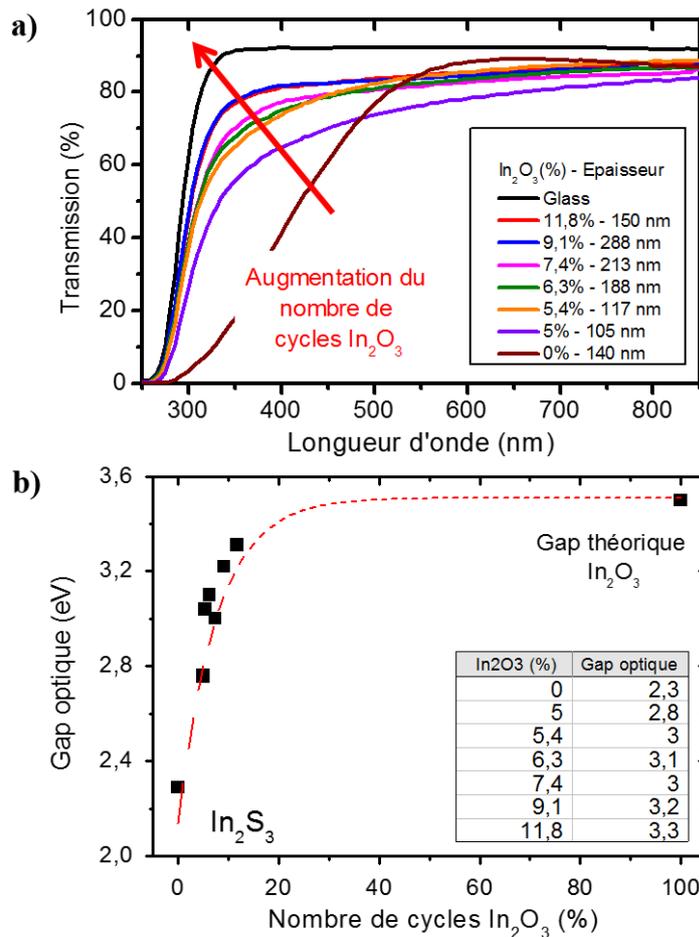


Figure 3.10 Influence du nombre de cycles d'In₂O₃ sur a) la transmission et b) le gap optique des couches minces d'In₂(S,O)₃ synthétisées par PEALD. La ligne rouge en pointillés est un guide pour les yeux.

Dans la section précédente (Cf § 3.4.2), nous avons vu qu'il avait été impossible d'insérer de l'oxygène dans l'In₂S₃ avec l'eau, l'oxygène et l'ozone. Aucun changement n'indiquait que le matériau formé était de l'In₂(S,O)₃. Ici, les variations optiques constatées indiquent une insertion d'oxygène dans l'In₂S₃ au moyen de plasma Ar/O₂. Généralement, en variant la composition des matériaux ternaires, leur gap optique suit une courbe en $y = \alpha x^2 + \beta x + \gamma$ [218]. Cette condition n'est cependant vérifiée que lorsque les matériaux binaires constituant l'alliage sont tous deux cristallins. Ici, la tendance linéaire observée pour le gap optique de l'In₂(S,O)₃ est en corrélation avec le caractère amorphe et le désordre structural des couches minces (Cf Figure 3.9).

Le Tableau 3-9 présente les compositions des couches minces d'In₂(S,O)₃ synthétisées par PEALD en fonction du nombre de cycles d'In₂O₃ et du gap optique. Les couches minces étant de faible épaisseur, il existe une marge d'erreur sur les valeurs présentées ci-dessous. Nous y reviendrons par la suite. Cependant, la dépendance de la composition au nombre de cycles In₂O₃ est moins claire que la tendance observée pour le gap optique, très probablement à cause des incertitudes de mesure. Il apparaît néanmoins que : (1) le taux d'anions (oxygène et soufre) est supérieur au taux de cations (indium) – rapport (O+S)/(In+O+S), (2) le taux d'oxygène est

très élevé – $O/(In+S+O)$ et dépasse généralement les 66% et (3) aucune corrélation n'existe entre le nombre de cycles In_2O_3 et le taux d'oxygène réel mesuré en EDX.

Tableau 3-9 Mesures EDX des couches minces d' $In_2(S,O)_3$ synthétisées par PEALD en fonction du nombre de cycles In_2O_3 et du gap optique.

In_2O_3 (%)	Gap optique (eV)	In (at.%)	S (at.%)	O (at.%)
0	2,3	35	45,9	19,1
4,8	2,8	17	15	68
5,4	3	15	10	75
6,3	3,1	15	11	74
7,4	3	20	14	66
9,1	3,2	21	10	69
11,8	3,3	17	9	74

3.4.3.1.3. Mécanismes de croissance des couches minces d' $In_2(S,O)_3$

Afin de comprendre par quels mécanismes est assurée la croissance de l' $In_2(S,O)_3$ synthétisé par PEALD, nous avons étudié les effets du plasma selon deux points de vue. Le premier consiste à identifier de quelle façon le plasma influence la croissance et les propriétés des couches minces d' $In_2(S,O)_3$. Pour cela, nous avons étudié les propriétés de trois échantillons élaborés par différentes méthodes de croissance impliquant le plasma Ar/O_2 . Le second consiste à identifier les mécanismes réactionnels induits par le plasma par l'analyse de la phase vapeur. Pour cela, une étude de spectrométrie de masse in-situ durant un dépôt d' $In_2(S,O)_3$ sera présentée.

Effets induits par le plasma sur les propriétés des couches minces d' $In_2(S,O)_3$

En plus de la méthode qui a été présentée jusqu'ici i.e. insertion de pulse plasma O_2 au lieu de pulse H_2S durant le dépôt d' In_2S_3 , nous avons tenté de synthétiser le matériau par deux voies alternatives :

(1) En utilisant uniquement un pulse plasma au lieu d'un cycle In_2O_3 . Pour cela, la séquence ALD suivante a été utilisée $20 \cdot \{In_2S_3\} + 2 \cdot \{O_2 \text{ plasma}\} / N_2$ avec les mêmes paramètres de croissance que les précédents dépôts. Cela correspond à un nombre de cycles In_2O_3 d'environ 9,1%. Il peut donc être comparé à la couche mince $In_2(S,O)_3$ -9,1% pour laquelle il y a un pulse d'indium avant celui du plasma.

(2) En effectuant un post-traitement plasma sur une couche mince d' In_2S_3 déjà synthétisée. Pour cela, nous avons effectué un traitement plasma correspondant à la séquence ALD suivante : $150 \cdot \{O_2 \text{ plasma} / N_2 / O_2 \text{ plasma} / N_2 = 7/3/7/3 \text{ s}\}$.

Tableau 3-10 Comparaison entre les propriétés des échantillons d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisés avec (échantillon a) et sans (échantillon b) pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ durant la phase d'oxydation, ainsi que ceux d' In_2S_3 avec (échantillon c) et sans post-traitement plasma (échantillon d).

	Programme	$E_{g_{\text{opt}}}$ (eV)	Vitesse de croissance (Å/cycle)	In (at.%)	S/(S+O)	O/(S+O)
a	$20 \cdot \{\text{In}_2\text{S}_3\} + 2 \cdot \{\text{In}_2\text{O}_3\}$	$3,2 \pm 0,1$	$0,35 \pm 0,02$	21	13	87
b	$20 \cdot \{\text{In}_2\text{S}_3\} + 2 \cdot \text{O}_2$ plasma	$3,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,02$	17	15	85
c	Post-traitement $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$ plasma	$1,9 \pm 0,1$	-	23	36	64
d	In_2S_3	$2,2 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,01$	35	70	30

Le Tableau 3-10 présente une comparaison entre les propriétés de ces différents échantillons. L'analyse de l'échantillon b montre que la croissance d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ est possible sans effectuer de cycle In_2O_3 complet. En effet, la couche mince synthétisée présente un gap optique quasi identique à l'échantillon de référence (échantillon b), alors que ce dernier est réalisé avec un cycle In_2O_3 complet. Ceci indique qu'il y a bien eu insertion d'oxygène dans l' In_2S_3 , ce qui se confirme avec les valeurs de composition qui restent très proches. Notons cependant que l'échantillon b présente un taux d'indium plus faible, correspondant à l'absence du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ dans les phases d'oxydation. L'analyse de l'échantillon c montre qu'un post-traitement plasma ne permet pas d'insérer de l'oxygène dans l' In_2S_3 . En effet, le gap optique diminue et l'augmentation du taux d'oxygène est très certainement due à une augmentation de la contamination surfacique.

Effets induits par le plasma sur la composition de la phase vapeur

L'analyse de la phase vapeur est une étape clé pour comprendre les mécanismes réactionnels qui affectent les propriétés des couches minces synthétisées. La Figure 3.11 présente le suivi de différents rapports m/z durant la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -9,1%. On distingue deux phases durant lesquelles les mécanismes observés sont très différents : la phase de dépôt d' In_2S_3 et la phase de pulse du plasma O_2 . Durant les phases plasma, les signaux à $m/z = 16$ et $m/z = 32$ augmentent, ce qui correspond très probablement à la présence de O, O^+ ou O^* (la formation d' O^- étant très rare) à $m/z = 16$ et O_2^+ à $m/z = 32$. Parallèlement, le signal à $m/z = 44$ augmente, indiquant la formation de CO_2 durant les pulses plasma. Durant les phases de dépôt d' In_2S_3 , des oscillations sont observées pour les signaux à $m/z = 43$ et $m/z = 34$. Ces signaux peuvent être attribués à la présence de fragments d' $\text{In}(\text{acac})_3$ ($m/z = 43$) et de H_2S ($m/z = 34$). L'analyse des signaux montre une très forte quantité ($P_{\text{partielle}} = [10^{-4} - 10^{-3} \text{ mbar}]$) d'oxygène et de ses radicaux dans la phase gazeuse. Le sulfure d'hydrogène est lui aussi en quantité substantielle et ce, même durant les phases plasma. L'abondance de ces éléments suggère que les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ se forment dans un mélange gazeux très réactif, ce qui pourrait expliquer pourquoi ce procédé influence autant les propriétés du binaire de base – In_2S_3 . Il suggère également que les temps de purge de sont pas suffisamment longs (Chapitre II).

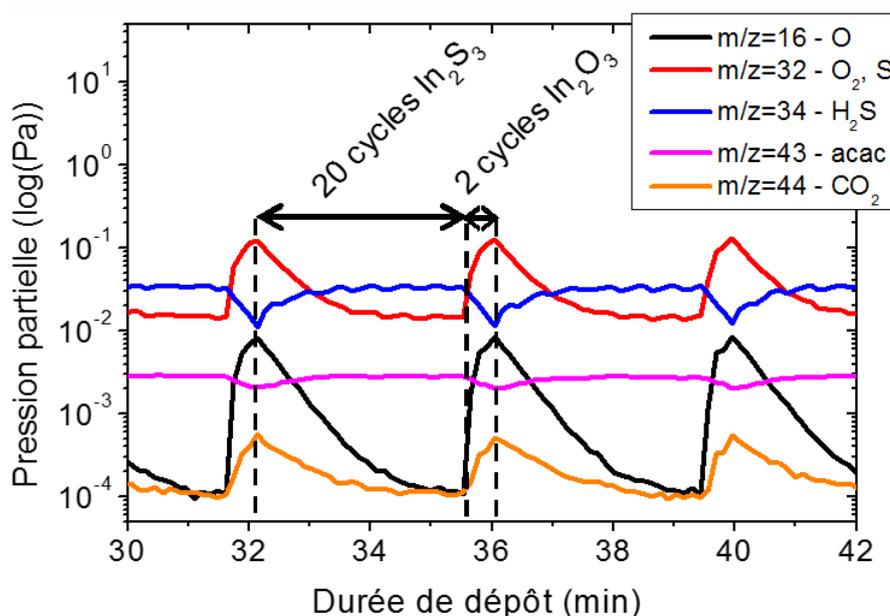


Figure 3.11 Suivi de masse de différents rapports m/z durant la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -9,1%.

D'autre part, la présence de carbone dans la phase gazeuse en proportions, certes faibles mais non négligeables ($P_{\text{partielle}} = [10^{-6} - 10^{-5} \text{ mbar}]$), indique que les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ pourraient contenir du carbone. Il est même très probable que ce soit le cas considérant l'environnement réactif dans lequel elles sont synthétisées. L'origine de ce carbone présent dans la phase gazeuse est attribuée au ligand acac (rappel : $\text{acac} = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) du précurseur d' $\text{In}(\text{acac})_3$.

3.4.3.1.4. Discussion

Dans la section précédente, nous avons vu que la croissance d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ était possible par insertion de pulses de plasma O_2/Ar durant le dépôt d' In_2S_3 , contrairement à ce qui a été observé pour les autres précurseurs. En effet, le gap optique des couches minces montre une dépendance vis-à-vis du nombre de cycle d' In_2O_3 . De plus, bien qu'aucune corrélation n'ait pu être mise en évidence entre le nombre de cycles In_2O_3 et la composition des couches minces, celles-ci sont très riches en oxygène.

Les procédés PEALD permettent généralement de faire croître des matériaux dont la croissance ne serait pas possible à partir des précurseurs conventionnels [166]. En effet, la présence de radicaux très réactifs donne lieu à des réactions chimiques qui n'auraient pas pu avoir lieu autrement que par l'assistance d'un plasma [166]. Dans l'étude qui a été réalisée, il semble que la formation d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ se produise via des mécanismes d'échange entre le plasma Ar/O_2 et la couche d' In_2S_3 en croissance. Il s'agit d'un procédé dynamique puisque l'utilisation d'un post-traitement ne permet pas d'obtenir les mêmes propriétés que celles observées en procédé normal. La Figure 3.12 présente un schéma des réactions de substitution se produisant à la surface de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

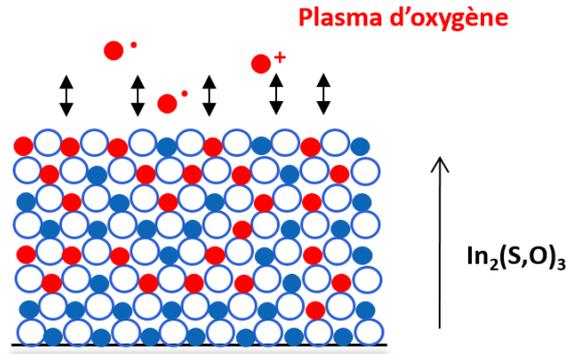


Figure 3.12 Réactions de substitution à la surface des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

D'un point de vue thermochimique, la réaction (3.22) explique que les mécanismes de substitution des atomes de soufre par des radicaux d'oxygène générés par le plasma sont encore plus favorisés que la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ à partir des autres précurseurs d'oxygène. À partir de ces observations et considérant le fait que les couches minces obtenues avec les séquences ALD $[20 \cdot \{\text{In}_2\text{S}_3\} + 2 \cdot \{\text{In}_2\text{O}_3\}]$ et $[20 \cdot \{\text{In}_2\text{S}_3\} + 2 \cdot \text{O}_2 \text{ plasma}]$ montrent des propriétés similaires, il est évident que les radicaux d'oxygène créés par le plasma jouent un rôle crucial pour l'obtention d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

Dans le chapitre I, nous avons vu qu'il existait une variété de radicaux créée à partir d'un plasma Ar/O_2 . Parmi eux, on retrouve l'oxygène atomique qui provient essentiellement de mécanismes de dissociation de l'oxygène moléculaire (attachement dissociatif, dissociation, excitation dissociative, etc.). Celui-ci peut être sous la forme d'espèces excitées, ionisées et peut également effectuer des recombinaisons [171][172]. Certaines de ces espèces ont été clairement identifiées dans la phase gazeuse lors de l'analyse par spectrométrie de masse (Cf §3.4.3.1.3). Cependant, une étude approfondie du plasma est nécessaire de façon à pouvoir identifier les espèces générées par celui-ci (Ar^+ , O) et adapter le procédé. Une telle analyse serait possible par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO). Marinov *et al* ont étudié les interactions qui pouvaient se produire entre les plasmas Ar/O_2 et la surface de plusieurs oxydes (TiO_2 , SiO_2 et Pyrex) [238]. Ils ont démontré que la surface de ces matériaux était continuellement restructurée à cause des réactions d'échange entre les atomes d'oxygène contenus dans les couches minces et ceux du plasma. Dans notre cas, le contrôle de ces réactions est l'enjeu le plus important pour l'obtention de couches minces ayant un taux d'oxygène maîtrisé. En effet, en plus de ne pas pouvoir corrélérer le nombre de cycles In_2O_3 et la composition du matériau, un fort taux d'oxygène a été mesuré dans les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Ainsi, alors même que le nombre de cycles In_2O_3 varie entre 4,8 et 11,8%, l'oxygène contenu dans les couches évolue entre 68 at.% et 75 at.%, indiquant une oxydation excessive de l' In_2S_3 . Ces observations sont cohérentes avec les mécanismes d'oxydation à très forte réactivité que nous avons suggéré lors de l'analyse par spectrométrie de masse in-situ.

Bien que des variations de gap optique sont observées, indiquant que l'ingénierie de bande i.e. l'alignement de bande à l'interface couche tampon/absorbeur serait possible,

l'adaptabilité de la composition de la couche tampon joue également un rôle important pour les propriétés de la jonction. Dans la suite, nous présenterons différentes méthodes qui permettent de contrôler le taux d'oxygène contenu dans l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Pour cela, nous allons étudier l'influence de deux paramètres expérimentaux – la puissance plasma et la température de croissance – sur la composition et les propriétés des couches minces.

3.4.3.2. Influence de la température de croissance

Nous avons vu que la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par PEALD avait lieu par le biais de mécanismes d'échange entre le plasma Ar/O_2 et la couche d' In_2S_3 sous-jacente. D'un point de vue thermochimique, la température de croissance est un paramètre de croissance qui pourrait modifier ces réactions d'échange et nous permettre de mieux contrôler le taux d'oxygène. D'autre part, elle pourrait jouer un rôle très important dans le cadre de l'amélioration des processus d'échange à la jonction CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

3.4.3.2.1. Conditions expérimentales

Pour mesurer l'influence de la température de croissance, nous avons travaillé à nombre de cycles In_2O_3 constant. Le Tableau 3-11 présente les conditions de croissance utilisées pour cette étude. Le mélange gazeux du plasma Ar/O_2 fixe la concentration d'oxygène à 40% et la pression de travail est de 1,1 mbar.

Tableau 3-11 Conditions de croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ en variant la température de dépôt.

T_{dep}	120, 140, 160, 180, 200, 220°C
Température $\text{In}(\text{acac})_3$	200°C
Précurseurs	$\text{In}(\text{acac})_3$, H_2S , plasma O_2
Séquence ALD	$\{20 \cdot \text{In}_2\text{S}_3 + 2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3\} \cdot 91$ $\text{In}_2\text{O}_3\% = 9,1\%$
Puissance plasma	2600 W
Substrats	Verre borosilicate, Si (100)

3.4.3.2.2. Croissance et propriétés des couches minces

La Figure 3.13.a présente l'influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Entre 140 et 200°C, elle est relativement constante et varie autour de 0,33 Å/cycle. Hors de cette région, les vitesses de croissance mesurées sont faibles : à 120°C la vitesse de croissance est de 0,22 Å/cycle, tandis qu'à 200°C, celle-ci est de 0,1 Å/cycle. À haute température, la très faible vitesse de croissance mesurée peut s'expliquer par une désorption des couches d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ formées. Le phénomène est suffisamment accentué pour que la croissance soit presque totalement inhibée.

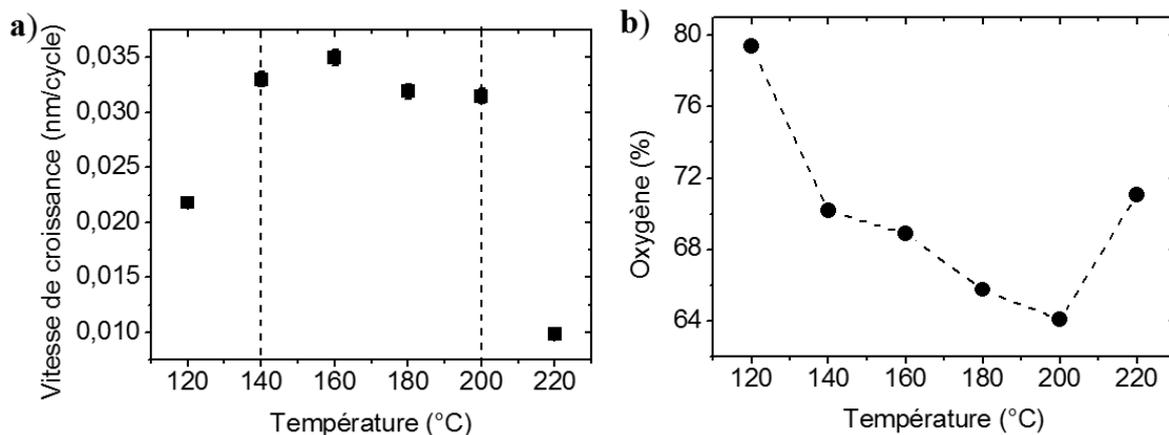


Figure 3.13 Influence de la température de croissance sur a) la vitesse de croissance et b) le taux d'oxygène mesuré dans les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisé par PEALD.

La Figure 3.13.b présente l'influence de la température de croissance sur le taux d'oxygène présent dans les couches minces. On observe deux phases distinctes : (1) entre 120 et 200°C, le taux d'oxygène diminue progressivement avec la température de croissance et (2) entre 200 et 220°C, celui-ci augmente significativement. Entre 120 et 200°C, la diminution du taux d'oxygène s'explique par l'existence de mécanismes d'échange entre le plasma Ar/O_2 et la couche sous-jacente. Ces mécanismes d'échange sont peu favorisés à haute température. Entre 200 et 220°C, l'augmentation du taux d'oxygène signifie qu'il existe également une zone de température où les mécanismes d'échange sont favorisés. En corrélant ces résultats à ceux présentés dans la Figure 3.13.a, il apparaît que les couches minces ayant une concentration d'oxygène trop importante ont également des vitesses de croissance faibles, comme observé à 120°C et 220°C. À 120°C, la vitesse de croissance est déjà limitée par la croissance de l' In_2S_3 hors de sa fenêtre de température ALD (Cf §3.3.1). Par conséquent, il est très probable que les phases d'oxydation de l' In_2S_3 se produisent de façon répétée sur les mêmes couches formées, conduisant à l'oxydation excessive du matériau.

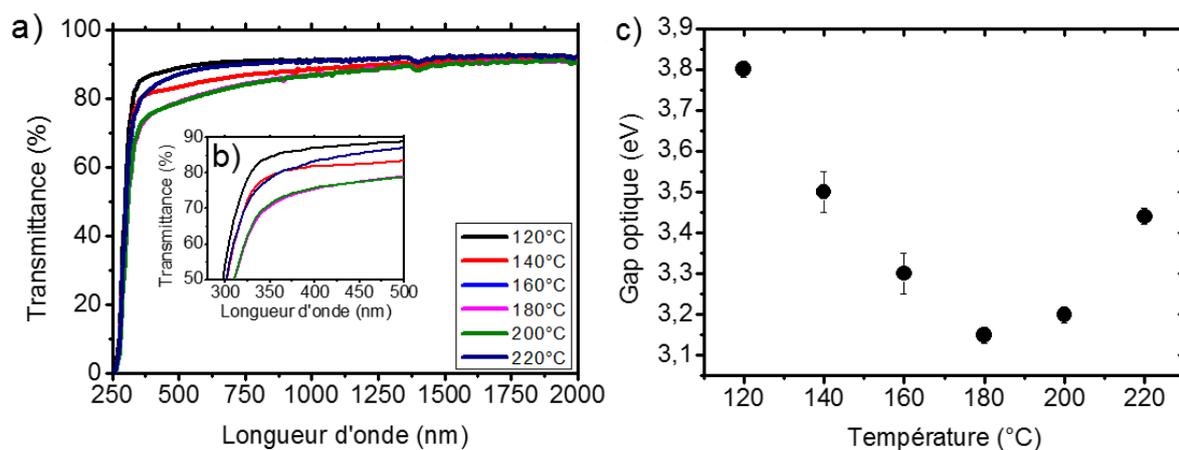


Figure 3.14 Influence de la température de croissance sur a) la transmission b) la transmission entre 300 et 500 nm et c) le gap optique des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisées par PEALD.

Les Figure 3.14.a et Figure 3.14.b présentent l'influence de la température de croissance sur la transmission et le gap optique de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Les couches minces présentent globalement une bonne transmission ($> 75\%$). En augmentant la température de croissance, le gap optique diminue de 3,8 à 3,15 eV entre 120 et 180°C, puis augmente de 3,15 à 3,45 eV entre 180 et 220°C. Le gap optique suit en réalité la même tendance que le taux d'oxygène mesuré dans les couches minces, comme observé sur la Figure 3.13.b. Bien que le gap optique minimum soit mesuré à 180°C et non à 200°C comme pour l'oxygène. L'écart entre les mesures suggère que les deux échantillons ($\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -180°C et $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -200°C) ont des compositions très proches.

3.4.3.2.3. Discussion

La variation en température de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ a permis de confirmer les mécanismes intervenant durant la croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Nous avons vu que les mécanismes d'échange qui ont lieu entre le plasma Ar/O_2 et la couche d' In_2S_3 en croissance sont dépendants de la température de croissance. En effet, nous avons identifié deux régions dans lesquelles les phénomènes de croissance varient. Ainsi, entre 120 et 200°C, le taux d'oxygène dans les couches diminue avec la température. En réalité, dans cette gamme de température, ce n'est pas tant le mécanisme d'oxydation par le plasma qui est moins efficace, mais la sulfurisation qui pourrait être dominante. Ainsi, les interactions entre la phase gazeuse et la surface de la couche seraient dominées par celles entre le H_2S et la couche $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ en croissance dans cette gamme de température. À partir de 220°C, la croissance du matériau étant plus lente, des processus d'oxydation successifs vont se produire sur des couches atomiques ayant déjà interagis avec le plasma. La couche mince s'oxyde alors de manière significative, donnant lieu à un excès d'oxygène.

La variation en température semble être un excellent moyen de contrôler les mécanismes d'échange et la diffusion des atomes durant la croissance de couches minces. Elle peut jouer un rôle très important, notamment en ce qui concerne les mécanismes d'interdiffusion à l'interface couche tampon/absorbeur. Cependant, si nous devons considérer des mécanismes d'échange ce sera uniquement possible pour des températures inférieures à 200°C. En effet, les résultats obtenus ici indiquent que la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ à haute température ($T_{\text{dep}} > 200^\circ\text{C}$) pourrait s'avérer problématique pour la jonction. En effet, il apparaît que si le plasma convertit plusieurs couches atomiques d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, il est tout aussi possible qu'il endommage la surface de l'absorbeur en CIGS lors des premières étapes du dépôt. Ainsi, bien que la température de croissance permette de modifier les mécanismes d'échange, ces changements ne sont pas suffisamment substantiels pour occasionner une profonde modification du taux d'oxygène et des propriétés du matériau. Il semble donc que le contrôle de celui-ci ne soit possible que par action directe sur la réactivité du plasma.

3.4.3.3. Influence de la puissance plasma

Dans cette section, nous allons étudier l'optimisation du procédé de synthèse de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par PEALD par variation de la puissance plasma, que nous noterons P_{plasma} . L'étude des effets de ce paramètre est particulièrement importante car il influence substantiellement la

réactivité du plasma. Nous le verrons lors de l'analyse par XPS des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et d' In_2S_3 qui sera présenté dans la section 3.5. Celle-ci a permis de mettre en évidence certaines « faiblesses » du procédé qui affectent la qualité des matériaux. La puissance plasma est un paramètre clé permettant d'y remédier. *Les résultats de cette section ont fait l'objet d'une publication détaillée, intitulée « Study of atomic layer deposition of indium oxy-sulfide films for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells » (Thin Solid Film, 2015) [239].*

3.4.3.3.1. Conditions expérimentales

Le Tableau 3-12 présente les conditions de croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ en variant la puissance plasma. Le mélange gazeux du plasma Ar/O₂ fixe la concentration d'oxygène à 40% et la pression de travail est de 1,1 mbar.

Tableau 3-12 Conditions de croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ en variant la puissance plasma.

Puissance plasma	300 - 2600 W
T _{dep}	160°C
Température In(acac) ₃	160°C
Précurseurs	In(acac) ₃ , H ₂ S, plasma O ₂
Séquence ALD	{20·In ₂ S ₃ + 2·In ₂ O ₃ }·91 In ₂ O ₃ % = 9,1%
Substrat	Verre borosilicate, Si (100)

3.4.3.3.2. Croissance et propriétés des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$

La Figure 3.15.a présente l'évolution de la pression partielle d'oxygène dans le plasma en fonction de P_{plasma}. En effet, pour chaque puissance plasma, la pression partielle d'oxygène a dû être ajustée afin de pouvoir générer et maintenir le plasma. Les valeurs indiquées correspondent à la valeur maximale qui a pu être atteinte (Cf également **Chapitre II**). Par conséquent, dans cette étude, il n'a pas été possible de discriminer complètement les effets d'un paramètre par rapport à l'autre.

La Figure 3.15.b présente l'influence de P_{plasma} sur l'épaisseur et le gap optique des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Trois régions peuvent être distinguées : (1) à haute puissance (1800 W – 2600 W), on observe une augmentation significative du gap optique et de l'épaisseur, (2) dans la région intermédiaire (1000 W - 1800 W), le gap optique et l'épaisseur sont relativement stables et (3) à basse puissance (300 W – 1000 W), le gap optique augmente de nouveau. Dans cette région, l'épaisseur reste relativement constante.

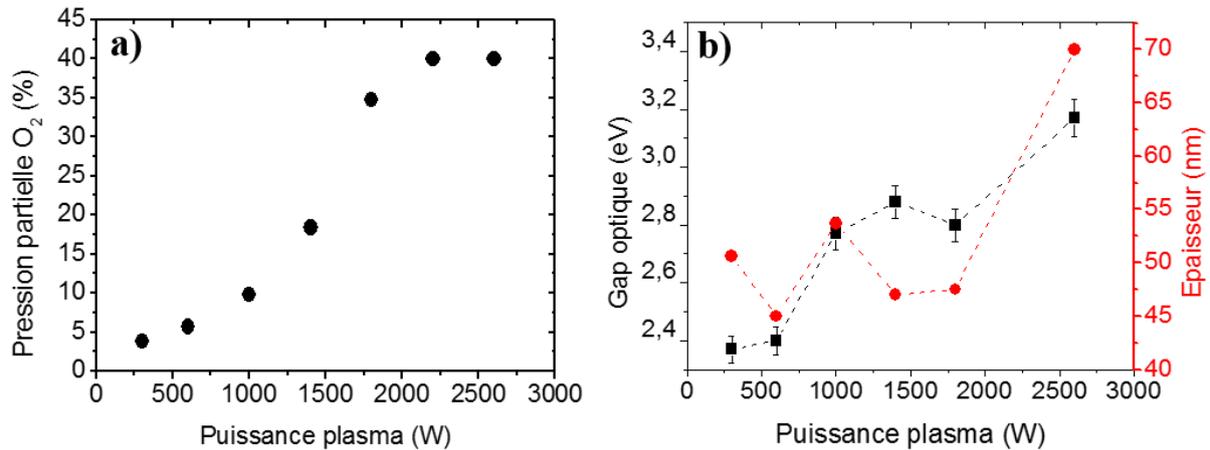


Figure 3.15 a) Evolution de la pression partielle d'oxygène dans le plasma en fonction de P_{plasma} . b) Influence de P_{plasma} sur l'épaisseur et le gap optique de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

La Figure 3.16 présente l'influence de P_{plasma} sur la composition des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Pour rappel, ces couches minces ont été synthétisées avec un nombre de cycles In_2O_3 égal à 9,1%. La composition a été obtenue à partir de mesures EDX. Pour $P_{\text{plasma}} > 1000$ W, la composition des couches reste relativement stable, alors que pour $P_{\text{plasma}} < 1000$ W, la concentration d'oxygène contenu dans les couches diminue de façon significative. Ces observations sont en accord avec les faibles gaps optiques calculés aux basses puissances plasma. Par ailleurs, notons également que sur l'ensemble de la gamme de puissance, la concentration d'indium semble suivre une tendance opposée à celle de l'oxygène. Ceci indique la dépendance des deux éléments. Par exemple, à basse puissance, quand le taux d'indium est d'environ 60%, celui d'oxygène est au plus bas. Enfin, de façon plus surprenante, un écart significatif à la stœchiométrie est observé pour toutes les couches minces. En effet, les rapports (S+O)/In varient entre 0,7 et 1,1 (théoriquement à 1,5) pour des puissances allant de 600 à 2600 W. La seule couche mince pour laquelle la composition s'approche de la stœchiométrie idéale de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ est celle synthétisée à 300 W (rapport (S+O)/In = 1,56).

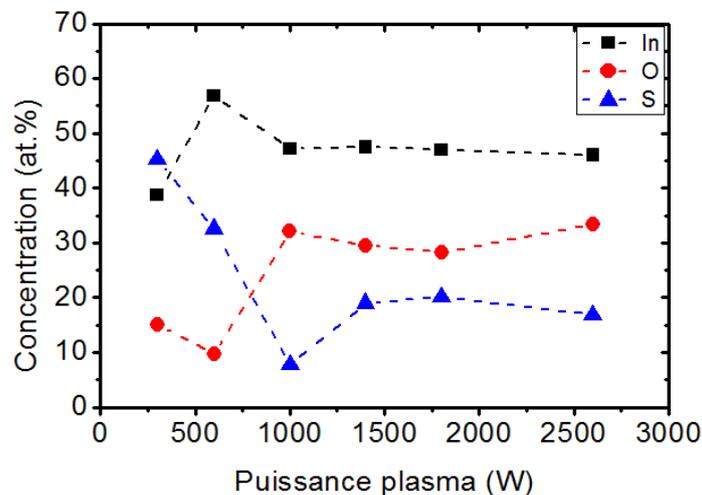


Figure 3.16 Influence de la puissance plasma sur la composition des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

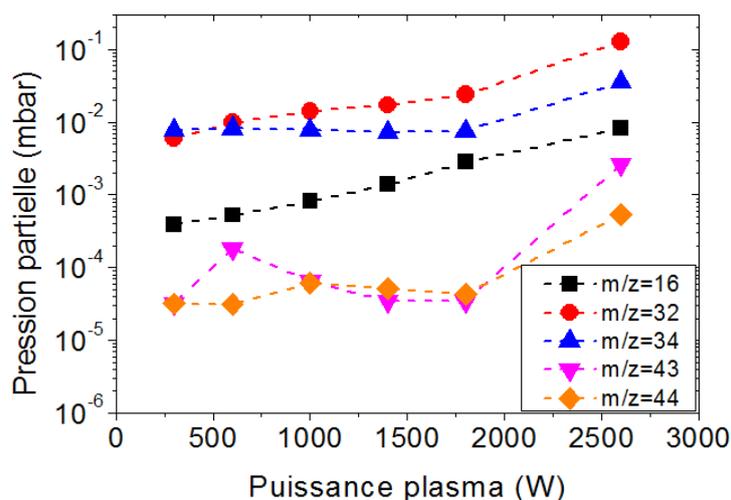


Figure 3.17 Influence de la puissance plasma sur la concentration des espèces présentes en phase vapeur (QMS).

La Figure 3.17 présente l'influence de P_{plasma} sur la concentration des espèces présentes en phase vapeur. Ces données sont extraites de signaux de spectrométrie de masse. Les maximum d'intensité des signaux $m/z = 16$, $m/z = 32$ et $m/z = 44$ ont été moyennés durant les phases plasma, tandis que ceux des signaux $m/z = 34$ et $m/z = 43$ l'ont été durant les phases de dépôt d' In_2S_3 . Par exemple, pour $m/z = 32$, chaque point a été calculé en moyennant la valeur maximale de la pression partielle d'oxygène sur 8 cycles ALD et pour des conditions de dépôt stables. Pour rappel, la variation de la puissance plasma a nécessité un ajustement de la pression partielle d'oxygène afin de pouvoir maintenir le plasma. En diminuant P_{plasma} , les signaux des rapports $m/z = 16$, $m/z = 32$ et $m/z = 44$ diminuent. Ceci indique respectivement la diminution du nombre d'espèces oxydantes ($m/z = 16$ et $m/z = 32$) et des proportions de dioxyde de carbone ($m/z = 44$) dans la chambre de réaction durant les pulses plasma. La forte augmentation observée entre 1800 et 2600 W est en partie due à la variation de la pression partielle d'oxygène dans le réacteur. Par ailleurs, le signal correspondant au H_2S ($m/z = 34$) reste relativement constant pour $P_{\text{plasma}} < 1800$ W. Le signal à $m/z = 43$, associé aux fragments de ligands acac semble suivre les mêmes tendances que celui du CO_2 . La puissance plasma est donc un paramètre déterminant pour le contrôle des mécanismes réactionnels se produisant dans la chambre de réaction.

Enfin, bien que cela n'ait pas été montré ici, notons que la puissance plasma n'a aucune incidence sur la structure cristalline des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ qui restent amorphes quelle que soit la puissance choisie. La densité du matériau, simulée par réflectométrie évolue entre 4,4 et 4,5 g/cm^3 .

3.4.3.3.3. Discussion

Lors de l'étude de la synthèse de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par PEALD par variation du nombre de cycles d' In_2O_3 (Cf §3.4.3.1), nous avons vu que les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ contenaient une quantité très importante d'oxygène (> 66%) et que ce taux d'oxygène ne pouvait pas être

contrôlé en variant le nombre de cycles In_2O_3 dans les conditions de croissance utilisées ($P_{\text{plasma}} = 2600 \text{ W}$). Dans cette section, nous avons montré que la puissance plasma permettait de contrôler ce taux d'oxygène. Cependant, la première limitation de cette étude a été la nécessité de diminuer la pression partielle d'oxygène dans le plasma lorsque la puissance plasma diminuait. Nous avons vu que de faibles puissances plasma ($P_{\text{plasma}} < 1000 \text{ W}$) ou de faibles pressions partielles d'oxygène ($< 10\%$) sont nécessaires pour diminuer le rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{S})$ des couches minces. Une évolution de la nature et/ou des caractéristiques des radicaux d'oxygène générés par le plasma pourraient expliquer de tels phénomènes. Ainsi, la diminution de la pression partielle de ces radicaux (O , O^+ , O^* ($m/z = 16$) et O_2^+ ($m/z = 32$)) avec la puissance pourraient expliquer les variations de composition observées. En particulier, nous supposons que c'est l'oxygène atomique, connu pour son pouvoir oxydant très élevé qui modifie les mécanismes d'échange à la surface lors du dépôt d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et qui fixe le rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{S})$ final [240][241].

Par ailleurs, l'analyse par spectrométrie de masse a montré qu'il existait une corrélation entre la présence de carbone ($m/z = 44$) dans la chambre de réaction et celle d' $\text{In}(\text{acac})_3$ ($m/z = 43$), puisque ces derniers suivent les mêmes tendances. La synchronisation entre l'apparition des pics de carbone (voir 3.4.3.1.3) et les pulses plasma indique que des réactions entre les radicaux d'oxygène du plasma et l' $\text{In}(\text{acac})_3$ (et/ou ses fragments) ont lieu. À partir de ces observations, nous pouvons supposer que les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ contiennent du carbone. La présence de contamination de surface et la faible épaisseur des couches minces ($< 100 \text{ nm}$) ne nous permettent pas de distinguer en quelles proportions se trouve le carbone dans les couches par EDX. Le temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ (et nous le verrons par la suite sa température) ainsi que la réactivité du plasma sont des paramètres clés pour l'obtention de couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sans impuretés.

Les mécanismes induits par le plasma jouent un rôle important dans les variations optiques observées. Lors de l'étude de la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par variation en nombre de cycles In_2O_3 (Cf §3.4.3.1), nous avons vu que ce dernier paramètre de croissance permettait de faire varier de façon significative le gap optique du matériau. La puissance plasma est également un paramètre de croissance permettant de contrôler les propriétés optiques. En effet, entre 300 et 2600 W, le gap optique varie entre 2,3 eV et 3,2 eV. Pour $P_{\text{plasma}} > 1000 \text{ W}$, les variations de gap optique observées (diminution de E_{gopt} avec P_{plasma}) peuvent s'expliquer par une diminution de la réactivité des radicaux d'oxygène. En effet, la concentration d'oxygène dans les couches d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ reste constante dans cet intervalle. Pour $P_{\text{plasma}} < 1000 \text{ W}$, le gap optique diminue avec la concentration d'oxygène. Cependant, il n'est pas possible de savoir quelles espèces participent à ces mécanismes.

3.4.3.4. Conclusion

Dans cette section, nous avons étudié la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par insertion d' H_2O , O_2 , O_3 et O_2 plasma dans des couches minces d' In_2S_3 . Nous avons montré que la croissance d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ n'était possible que par insertion de pulse plasma O_2 dans l' In_2S_3 . En effet, les couches minces synthétisées à partir des autres précurseurs ne présentent pas de trace

d'insertion d'oxygène en termes de composition (pas de modification du rapport S/In ou quantité d'oxygène négligeable), de propriétés structurales (structure de l' In_2S_3 avec des irrégularités ou structure amorphe) et optiques (pas de modification ou diminution du gap optique). D'un point de vue strictement thermochimique l'insertion d'oxygène dans l' In_2S_3 en utilisant de l'eau ne semblait pas favorisé puisque l'enthalpie standard de formation était positive. Au contraire, bien que la réaction de formation d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ dans le cas de l'oxygène et de l'ozone soit théoriquement favorisée, nous n'avons pas pu synthétiser le matériau dans les conditions expérimentales de l'étude.

En revanche, la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ à partir d'un plasma Ar/ O_2 nous a permis de faire croître des couches minces ayant des propriétés optiques modulables – variation du gap optique entre 2,2 et 3,3 eV et des taux d'oxygène substantiels (> 66%) en variant le nombre de cycles In_2O_3 . Nous avons démontré que la croissance des couches minces était possible grâce à des réactions d'échange entre le plasma Ar/ O_2 et l' In_2S_3 . Sur le plan thermochimique, les enthalpies standards de formation mesurées pour la réaction entre l' In_2S_3 et des espèces réactives indiquent que la réaction est favorisée. Cependant, nous avons vu qu'il était difficile de faire varier le taux d'oxygène dans les couches minces en modifiant le nombre de cycles In_2O_3 à puissance plasma élevée ($P_{\text{plasma}} = 2600 \text{ W}$). L'analyse de la phase vapeur par spectrométrie de masse a démontré qu'il existait une quantité importante d'oxygène moléculaire et atomique lors des pulses plasma. Bien qu'il ne soit pas possible de savoir exactement dans quel état électronique se trouve les radicaux d'oxygène, il est clair qu'ils participent activement aux réactions d'échange se produisant à la surface du matériau à cause de leur fort pouvoir oxydant. Le contrôle de ces mécanismes était donc l'enjeu majeur de la synthèse de couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par insertion d'oxygène via un plasma Ar/ O_2 .

Nous avons eu recours à deux méthodes différentes pour pouvoir contrôler le taux d'oxygène dans les couches. La première méthode utilisée est l'optimisation de la température de croissance. Parallèlement, nous avons confirmé les mécanismes de croissance présentés précédemment. Entre 120 et 200°C, nous avons expliqué la diminution du taux d'oxygène dans les couches par un renforcement des mécanismes d'échange. Nous avons démontré qu'en augmentant la température de croissance, il se pourrait que la sulfurisation domine par rapport au mécanisme d'oxydation de la couche par le plasma. À haute température ($T_{\text{dep}} > 220^\circ\text{C}$), un ralentissement de la vitesse de croissance a mis en évidence une oxydation excessive des sous couches atomiques, suggérant une possibilité d'endommager les surfaces sous-jacentes. Dans le cadre de dépôt d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur du CIGS, cette problématique pourrait donc devenir extrêmement importante. Bien que cette méthode nous permette de comprendre par quels mécanismes s'effectuent les échanges, elle n'est cependant pas suffisante pour diminuer le taux d'oxygène qui reste élevé (> 64%).

La seconde méthode utilisée pour contrôler le taux d'oxygène est l'optimisation de la puissance plasma (300 - 2600 W) à nombre de cycles In_2O_3 fixe. Nous avons vu qu'il était possible de diminuer la concentration d'oxygène dans les couches minces pour des puissances plasma inférieures à 1000 W. Cette puissance plasma est généralement connue comme étant la limite à ne pas franchir pour éviter la formation de radicaux dans les plasmas Ar/ O_2 .

Parallèlement, la diminution de la puissance plasma permet de réduire les proportions des espèces les plus réactives (O , O^+ , O^*), ce qui est à l'origine des variations de composition observées dans les couches minces. D'autre part, alors que la présence de dioxyde de carbone avait été détectée dans la phase vapeur durant les pulses plasma, nous avons pu les corrélérer aux proportions de fragments acac grâce à la spectrométrie de masse. Ainsi, nous supposons qu'une quantité faible, mais non négligeable de carbone pourrait se trouver dans les couches. Enfin, la variation de ce paramètre est aussi un bon moyen pour contrôler le gap optique de l' $In_2(S,O)_3$.

3.5. Etude comparative par XPS de couches minces d' In_2S_3 et d' $In_2(S,O)_3$

3.5.1. Introduction

Dans les parties précédentes, nous avons étudié la synthèse de couches minces d' In_2S_3 et d' $In_2(S,O)_3$ par ALD et PEALD. En particulier, des concentrations élevées d'oxygène ont été mesurées dans les couches ($> 66\%$) par analyse dispersive en énergie (EDX) et elles ne semblaient pas pouvoir être contrôlées en diminuant le nombre de cycles In_2O_3 durant la synthèse d' $In_2(S,O)_3$. Nous avons alors supposé que la synthèse d' $In_2(S,O)_3$ s'effectuait par mécanismes d'échange entre le plasma d'oxygène et le soufre contenu dans l' In_2S_3 . De plus, les premiers essais d'utilisation de ces matériaux comme couches tampons dans les cellules CIGS, suggèrent que la surface du CIGS pourrait être shuntée par le plasma.

L'étude XPS réalisée ici a pour but de vérifier les hypothèses sur la croissance du matériau et sur les mécanismes induits par le plasma. Pour cela, une connaissance de l' In_2S_3 – est donc nécessaire afin de nous permettre d'identifier les marqueurs du procédé PEALD de dépôt d' $In_2(S,O)_3$. Par la suite, l'objectif est de pouvoir optimiser les procédés de synthèse développés et améliorer la qualité des matériaux étudiés.

Dans la suite, nous réaliserons une étude comparative de l' In_2S_3 et de l' $In_2(S,O)_3$ par XPS. Pour cela, nous analyserons les profils de composition des deux matériaux, puis nous étudierons les régions spectrales de leurs éléments constitutifs.

3.5.2. Conditions expérimentales

Le Tableau 3-13 présente les conditions de croissance et l'épaisseur des couches minces d' In_2S_3 et $In_2(S,O)_3$ étudiées. Les mesures d'épaisseur ont été réalisées par XRR sur verre borosilicate. L'analyse des échantillons a nécessité une abrasion sur 37 niveaux de la surface du matériau au substrat de silicium, choisi pour s'abstraire de l'effet de la rugosité du CIGS qui viendrait compliquer l'analyse XPS. La connaissance de l'épaisseur des couches a permis de calibrer plus précisément l'échelle des temps d'abrasion en échelle des profondeurs et de déterminer la vitesse d'abrasion, soit 7,8 nm/min pour l' In_2S_3 et 11,4 nm/min pour l' $In_2(S,O)_3$.

Tableau 3-13 Conditions de croissance des couches minces d'In₂S₃ et In₂(S,O)₃ étudiés par XPS.

Paramètre	In ₂ S ₃	In ₂ (S,O) ₃
T _{dep}	160 °C	160 °C
Température In(acac) ₃	200°C	200°C
Précurseurs	In(acac) ₃ , H ₂ S	In(acac) ₃ , H ₂ S, O ₂ plasma
Séquence ALD	{In(acac) ₃ /N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/5/0,1/5 s}*2000	{20·In ₂ S ₃ + 2·In ₂ O ₃ }·91
Substrat	Si (100)	Si (100)
Epaisseur (XRR)	25 nm	70 nm

3.5.3. Analyse des profils de composition de l'In₂S₃ et de l'In₂(S,O)₃

La Figure 3.18.a présente le profil en profondeur de l'échantillon In₂S₃. À partir de ce profil, trois régions d'intérêt peuvent être identifiées : (1) la surface de la couche d'In₂S₃ (I), (2) la couche/bulk (II) et (3) l'interface couche/Si (III).

Les éléments présents en extrême surface (I) sont In, S, C et O en accord avec la présence d'une fine couche de contamination carbonée superficielle et liée au passage à l'atmosphère de l'échantillon. Dans la zone (II), l'analyse de la composition en profondeur montre que la stoechiométrie attendue n'est pas respectée (voire même inversée), et que la couche est légèrement inhomogène (at.%-In = ±3,7% et at.%-S = 1,2%). En effet, celle-ci contient ≈ 54% d'indium et ≈ 43% de soufre (soit S/In = 0,8) en moyenne au lieu des 40 et 60% (S/In = 1,5) attendus pour de l'In₂S₃. L'origine de cette inversion de stoechiométrie sera expliquée par la suite. La couche présente également des traces d'impuretés : 2,4% de carbone et 0,7% d'oxygène, présents tout au long du profil.

À l'interface In₂S₃/Si (III), on observe une augmentation de la teneur en oxygène liée à la présence d'une couche d'oxyde de silicium (Si/O = 0.5) à la surface du substrat avant dépôt. En effet, il n'y a pas eu de traitement de surface réalisé au préalable. Dans la suite, la notation utilisée pour désigner le matériau sera **In_xS_y**.

La Figure 3.18.b présente le profil de concentration des différents éléments constitutifs de la couche mince In₂(S,O)₃. Comme précédemment, le profil peut être découpé en 3 zones d'intérêt. Comparativement au profil de In_xS_y, celui obtenu pour l'In₂(S,O)₃ met clairement en évidence l'influence du plasma que nous allons détailler. La composition de la couche est relativement homogène en profondeur (zone (II)) avec quelques variations à l'approche de l'interface couche/Si. Conformément à ce que nous attendions, de l'oxygène a bien été incorporé dans l'In₂S₃. En effet, le matériau contient ≈ 40 at.% d'indium, ≈ 12,4 at.% de soufre, ≈ 40 at.% d'oxygène et ≈ 6 at.% de carbone.

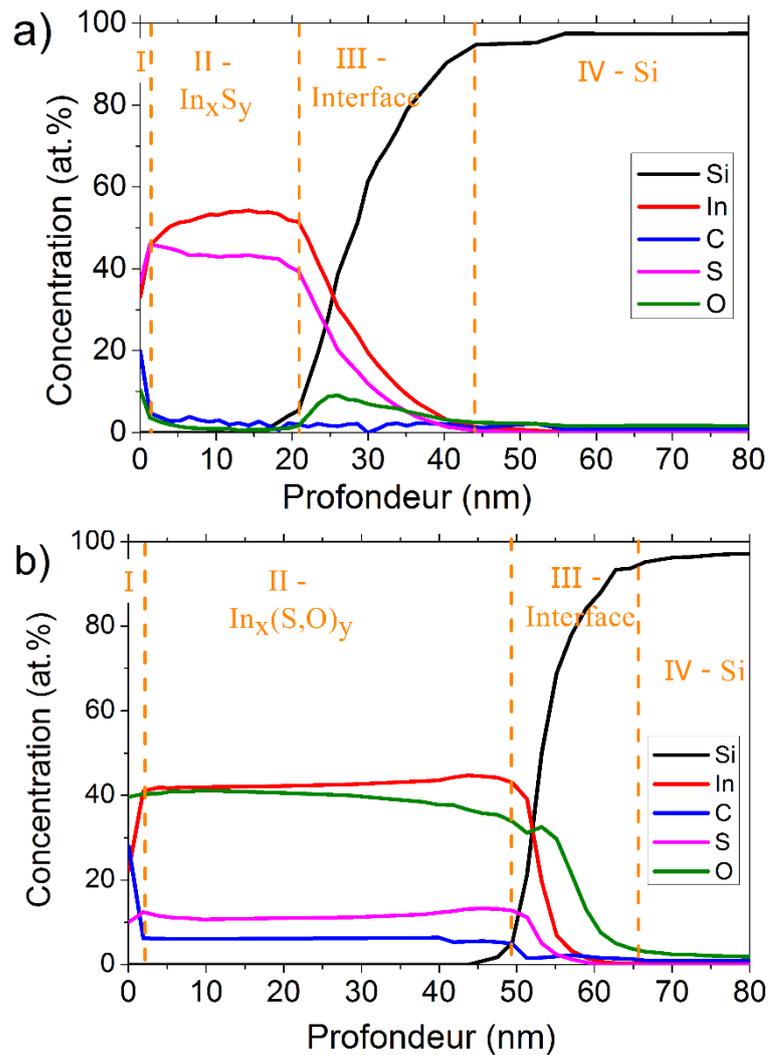


Figure 3.18 Profil XPS en profondeur des couches minces a) d' In_xS_y et b) d' $\text{In}_x(\text{S},\text{O})_y$ synthétisées sur silicium. Les zones I, II, III et IV correspondent respectivement à la surface de la couche, la couche, l'interface couche/Si et le Si.

Alors que le rapport $(\text{O}+\text{S})/\text{In}$ est respecté et correspond bien à 1,5 – donc à la formation d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, un déséquilibre important apparaît sur le rapport des anions avec $\text{O}/(\text{O}+\text{S}) \approx 77\%$. Pour rappel, la composition théorique correspond à 9,1% de cycles $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{O}_2$ plasma/ N_2 . Par conséquent, la couche mince s'assimile davantage à de l'oxyde d'indium dans lequel a été inséré du soufre qu'à du sulfure d'indium contenant de l'oxygène. Par ailleurs, en EDX, nous avons mesuré 21% d'indium, 10% de soufre et 69% d'oxygène. Cette mesure par XPS est donc particulièrement importante puisqu'elle fournit la composition avec des incertitudes très faibles ($< 1\%$).

Comme précédemment, on observe la présence de C dans toute la couche, mais cette fois en concentration plus élevée - à hauteur de 6 at.%.

À l'interface $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3/\text{SiO}_x$, on retrouve la couche d'oxyde de silicium à la surface du substrat avant dépôt (pas de traitement de surface réalisé au préalable).

3.5.4. Analyse élémentaire

3.5.4.1. Analyse élémentaire des éléments constituant In_xS_y

La Figure 3.19 présente les spectres XPS à haute résolution en énergie des éléments majoritaires – In et S – et minoritaires – O et C, qui restent présents tout au long du profil d' In_xS_y . Seuls certains niveaux sont présentés, pour plus de clarté, en accord avec les zones spécifiques définies à partir du profil global Figure 3.18.

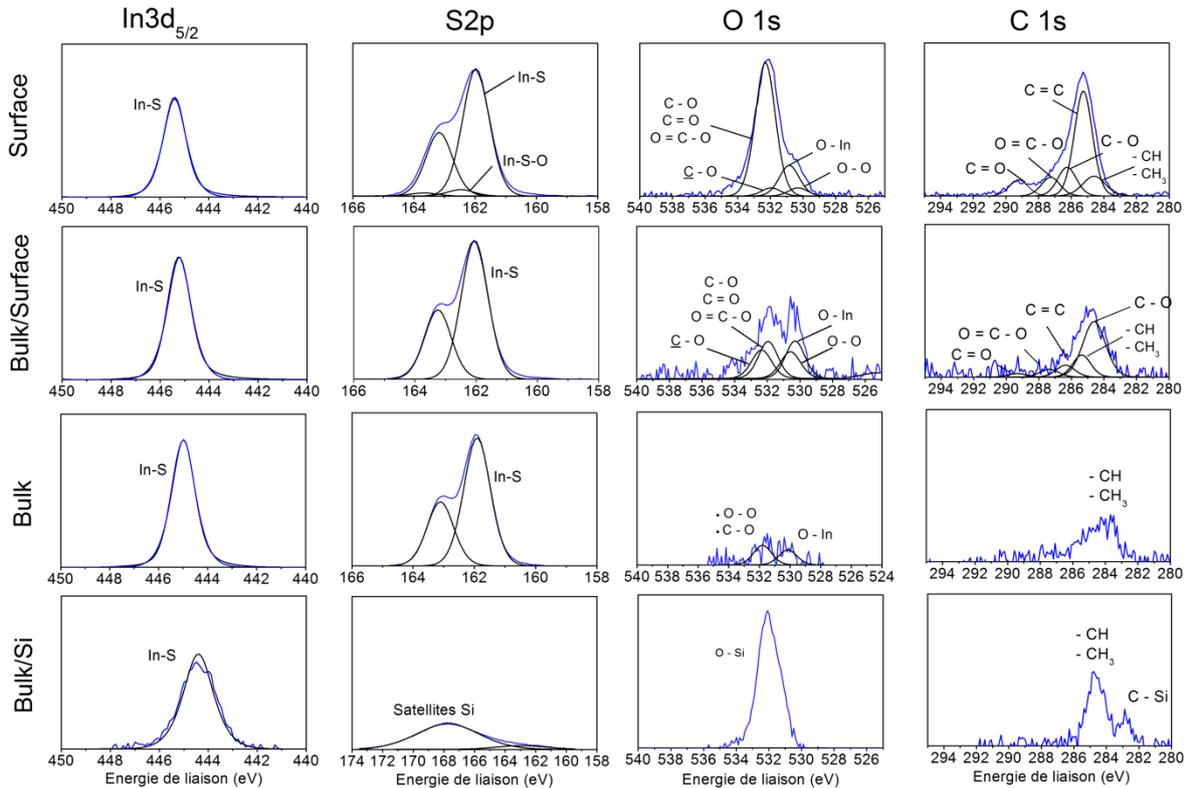


Figure 3.19 Spectres XPS In_xS_y In 3d_{5/2}, S 2p, O 1s et C 1s en surface (Zone I - niveau 0), à l'interface surface/couche (niveau 3), dans la couche (Zone II - niveau 10) et à l'interface couche/Si (Zone III - niveau 21) extrait des zones d'intérêt du profil en profondeur définie sur la Figure 3.18. En bleu est représenté le spectre acquis et en noir les pics de déconvolution.

Le pic d'In 3d_{5/2} est positionné à $445,2 \pm 0,1$ eV, indiquant que l'indium est lié au soufre [199] et présente une largeur à mi-hauteur de $1,14 \pm 0,5$ eV (la barre d'erreur tient compte de l'élargissement progressif inhérent à l'abrasion). Sa position et sa largeur sont fixes quel que soit le niveau considéré, seule son intensité varie, ce qui indique qu'il n'y a pas de modification de l'environnement chimique de l'In dans la couche mais seulement une évolution de concentration en profondeur.

L'analyse du spectre S 2p montre un dédoublement spin-orbite relativement marqué, ce qui atteste de la présence d'un environnement chimique largement prédominant. En surface, la reconstruction du spectre est réalisée à l'aide de 2 doublets soit deux environnements chimiques distincts. À basse énergie (161,9 eV), on retrouve la composante du soufre lié à

l'indium [199][242] (majoritaire), tandis qu'à plus haute énergie (162,5 eV) c'est un soufre intégré dans un réseau In-S-O en extrême surface (cette contribution n'est pas présente dans le reste de la couche). Dans la couche, seule la contribution In-S est observée (FWHM = 1,03 eV \pm 0,1 eV). À l'approche du silicium, les pics satellites du silicium, situés dans la même fenêtre en énergie de liaison que le soufre, deviennent prédominants et il n'est plus possible d'analyser aussi finement l'élément. Comme pour In, la position et la largeur à mi-hauteur de S 2p sont stables en profondeur.

Les spectres acquis pour In 3d_{5/2} et S 2p sont donc représentatifs de la signature spectroscopique du matériau et les caractéristiques (position en énergie et FWHM) serviront d'élément de comparaison à l'étude du ternaire In_xS_yO.

L'analyse des spectres XPS O 1s met en évidence la présence d'oxygène dans toute la couche mince d'In₂S₃, bien qu'il n'y ait pas de précurseur spécifique d'oxygène. En surface, de nombreuses contributions liées à la présence de la contamination carbonée surfacique peuvent être observées. Celles-ci sont notamment attribuées aux liaisons (C – O, C = O, O = C – O). Il existe également deux contributions à 530,4 eV et 532,1 eV qui, elles, sont présentes non seulement en surface, mais aussi dans toute la couche. Même avec un faible rapport signal/bruit, les contributions ont pu être clairement identifiées et présentent une signature spectroscopique spécifique. En effet, leur position en énergie reste fixe (Δ BE = 1,7 eV), comme leurs largeurs à mi-hauteur (1,4 eV), ce qui suggère leur origine commune et une signature du procédé puisqu'elles sont présentes dans toute la couche. Cela indique qu'il y a eu incorporation d'oxygène (O at.% = 0,7%) à partir des ligands acac provenant de l'In(acac)₃. En effet, il s'agit du seul précurseur utilisé pour la synthèse d'In_xS_y qui contient de l'oxygène. Cela sera discuté plus loin.

Un comportement similaire est observé pour les spectres C 1s. En effet, alors qu'en surface on retrouve essentiellement les contributions liées à la contamination, un pic supplémentaire peut être également observé à 284,3 eV, position inhabituelle pour une simple liaison C-C. Ce pic présentant un rapport signal/bruit faible, il n'a pas été déconvolué. La détermination du nombre de contributions associées à ce pic est compliquée et une accumulation supplémentaire serait nécessaire. La présence de carbone dans toute la couche indique que cet élément est associée au procédé – vraisemblablement l'In(acac)₃. L'Annexe 3-3 présente la structure moléculaire de l'In(acac)₃ et donne accès à la stœchiométrie théorique C/O de la molécule. En calculant le rapport C/O dans toute la couche, la valeur théorique de 2,5 n'est pas obtenue. En réalité, les valeurs évoluent dans la gamme 1,5 – 4,3. La dispersion des valeurs obtenues peut être expliquée par le faible rapport signal/bruit mesuré pour les spectres O 1s et C 1s ou par l'existence de fragments acac dans la couche In_xS_y.

Ici, l'échantillon In_xS_y analysé n'est pas un standard parfait. Il faudrait en effet réaliser une quantification sur un monocristal d'In₂S₃. En revanche, il va nous permettre de mettre en avant l'impact du plasma et les mécanismes mis en jeu lors de la croissance d'In₂(S,O)₃. Ceci fera l'objet de la prochaine section.

3.5.5. Caractérisation d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par XPS et comparaison avec In_xS_y

La Figure 3.20 présente les spectres XPS à haute résolution en énergie des éléments majoritaires – In, S et O et minoritaires - C qui restent présents tout au long du profil d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Seuls certains niveaux sont présentés, pour plus de clarté, en accord avec les zones spécifiques définies à partir du profil global Figure 3.18.

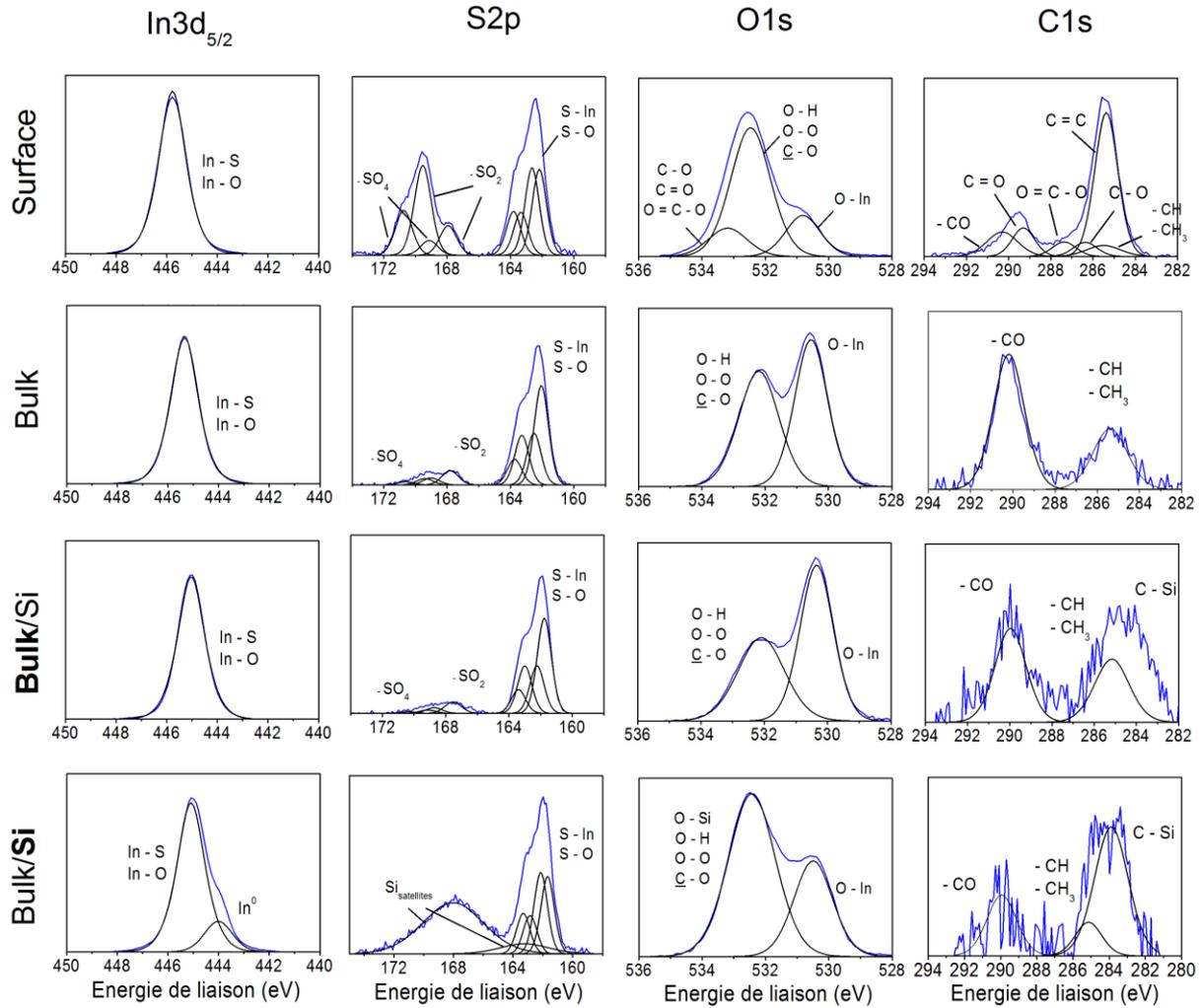


Figure 3.20 Spectres XPS $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ In 3d_{5/2}, S 2p, O 1s et C 1s en surface (Zone I - niveau 0), dans la couche (Zone II - niveau 2) et à l'interface couche/Si (Zone III - côté couche : niveau 15 et côté silicium : niveau 16) extrait des zones d'intérêt du profil en profondeur. En bleu est représenté le spectre acquis et en noir les pics de déconvolution.

Le pic présenté sur le spectre d'In 3d_{5/2} reste centré à 445,2 eV $\pm 0,1$ eV. Cela peut correspondre à l'énergie de liaison d'une liaison In-S ou à celle d'une liaison In-O, dont le déplacement chimique est très proche, comme reporté dans la littérature pour le sulfure d'indium et l'oxyde d'indium [199][243]. Par contre, la largeur à mi-hauteur de 1,25 eV mesurée pour ce pic, supérieure à celle mesurée précédemment sur In_xS_y (1,14 eV), suggère qu'il existe cette fois différents environnements chimiques autour des atomes d'indium constituant le matériau. De plus, à l'interface couche/Si, une nouvelle contribution apparaît à

basse énergie – 444 eV. D'après la littérature, elle pourrait être attribuée à la présence d'indium sous forme métallique à l'interface [244][245]. Cette information est importante car cela signifie que cette contribution tient son origine dans un mécanisme spécifique au procédé ALD assisté par plasma puisqu'elle n'a pas été observée pour l'échantillon In_xS_y .

Le spectre S 2p est également révélateur de différences importantes entre les deux échantillons, avec l'apparition de structures à plus haute énergie et un dédoublement spin-orbite nettement moins prononcé que sur In_xS_y . L'analyse de la région spectrale S 2p met en évidence quatre contributions différentes. Elles présentent chacune un doublet caractérisé par un dédoublement spin-orbite de $1,17 \pm 0,03$ eV. À basse énergie de liaison, deux contributions ont été nécessaires tout au long du profilage de la couche pour la déconvolution de l'enveloppe, positionnées respectivement à $162,45 \pm 0,07$ eV et à $161,9 \pm 0,07$ eV. Ceci peut être interprété comme l'existence de différents environnements autour du soufre, relatifs à différents niveaux d'oxydation de l'atome. Ce résultat est également en accord avec l'élargissement du pic d' In_3d_5 que nous avons reporté précédemment et avec la présence possible d'hydrogène dans la couche mince (mesures SIMS – non montrées). Dans la région à haute énergie, deux nouvelles contributions apparaissent à 169,3 eV et 167,7 eV correspondant vraisemblablement et respectivement à des groupes sulfates (SO_4^{2-}) et des groupes sulfites (SO_3^{2-}) [242]. Elles sont particulièrement importantes en surface (6 at.%), à cause de la contamination supplémentaire due à l'exposition à l'air, puis s'abaissent notablement dans la couche (> 2 at.%). Alors que les groupes sulfites sont présents dans toute la couche (1,2 at.%), les groupes sulfates (0,5 at.%) ne sont présents que sur 28 nm en partant de la surface de la couche. Ces contributions n'ayant pas été observées pour la couche mince d' In_xS_y , elles ne peuvent tenir leur origine que dans un mécanisme lié aux interactions entre le plasma Ar/O₂ et la couche mince et/ou les précurseurs. La formation d' $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ durant la synthèse ne paraît pas impossible considérant ces constatations, de même que la présence de groupes sulfates [246]. Ceci sera abordé de façon plus détaillée dans la section 3.5.6.2. À partir de l'interface avec le silicium, ces contributions ne peuvent plus être observées, dominées par les pics satellites du silicium.

Le spectre O 1s en surface est comme précédemment dominé par les contributions liées à la contamination carbonée (autour de 532 eV). Il ne fait aucun doute que l'oxygène a été inséré dans l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ en observant le spectre XPS - O 1s acquis dans la couche avec une signature très différente de celle observée sur In_xS_y , présentant une double structure. Deux contributions bien distinctes peuvent être observées à 532,1 eV et 530,4 eV. De façon surprenante, ces deux contributions sont contraintes par leurs positions et un écart de 1,7 eV les sépare à tous les niveaux du profil. De plus, l'oxygène présent dans la couche provient à part égale des deux contributions. Bien qu'à l'interface couche/Si, il est essentiellement attribué au pic situé à 532,1 eV - 23,6% contre 4,2% pour le pic à 530,4 eV. Cependant, elles représentent deux environnements chimiques de nature et d'origine bien distincts autour des atomes d'oxygène. La plus commune – celle à 530,4 eV est généralement attribuée à des liaisons de type oxyde (O²⁻). Ici, il est raisonnable de supposer qu'elle est associée à une liaison In-O [247][248]. La contribution située à haute énergie est beaucoup plus compliquée à assigner, mais sa présence dans toute la couche suggère qu'elle est relative au procédé. De plus, sa largeur à mi-hauteur de 1,5 eV étant relativement élevée, il est sans doute possible de la séparer en deux

contributions représentant des environnements chimiques différents. En regard de ce qui a déjà été présenté dans la littérature, elle pourrait correspondre à la présence de groupes hydroxyles (OH), sulfates (SO₄²⁻), sulfites (SO₃²⁻), carbonates (CO₃⁻) ou encore d'oxygène adsorbé ((O₂)²⁻) [246][249][250][251][252][253]. À l'interface couche/Si, la contribution O-Si devient majoritaire.

Comme précédemment, le signal du carbone de surface est révélateur de la présence d'une couche de contamination. Puis, dans la couche, l'analyse XPS du carbone C 1s met à nouveau en évidence la présence de carbone avec à nouveau une signature spécifique, c'est-à-dire deux contributions bien distinctes à 285,3 eV et 290,1 eV. De façon intéressante, le rapport de leurs aires est constant et égal à 0,5, indiquant leur dépendance et donc leur origine commune. Comme cela avait été signalé pour la couche mince d'In_xS_y, cette origine commune est vraisemblablement liée à l'In(acac)₃. De plus, notons qu'une grande partie du carbone présent dans la couche est attribué à la liaison située à haute énergie (4,2%), tandis que le reste (2,1%) correspond au pic à basse énergie. Les études XPS des complexes M(acac)_x (où M correspond au cation métallique et x le nombre de ligands acetylacetonate liés à ce cation) sont relativement rares. Cependant, il apparaît clairement que le carbone issu de ce type de complexes présente une signature XPS bien particulière. En effet, le spectre C 1s qui leur est relatif présente deux contributions situées approximativement à 284,5 - 285,3 eV et à 287 eV [254][255][256]. Indépendamment de la technique ou des conditions de dépôt, le pic situé à basse énergie est essentiellement associé aux groupes -CH et -CH₃ du ligand acac, alors que le pic situé à plus haute énergie correspond à des groupes -CO. La position de ce dernier est plus difficile à expliquer. Il apparaît que le carbone issu de l'In(acac)₃ aurait subi un processus d'oxydation très important et que l'énergie de liaison associée à la liaison -CO serait par conséquent plus élevée. Sous l'effet du plasma Ar/O₂, les atomes de carbone associés à cette liaison auraient subi un changement de coordination. La formation de carbonate, qui a été reportée dans la littérature lors de l'exposition de composite de carbone à un plasma d'oxygène, ne peut être exclue [249].

3.5.6. Discussion

3.5.6.1. Discussion sur la décomposition de l'In(acac)₃

L'analyse des spectres O 1s et C 1s fournit de précieuses informations pour la compréhension des mécanismes de décomposition de l'In(acac)₃. À l'issue de l'étude de ces régions spectrales, trois problèmes se posent : (1) sous quelle(s) forme(s) est présente la molécule d'In(acac)₃ avant d'être adsorbée sur les surfaces, (2) de quelle façon affecte-t-elle les propriétés du matériau et (3) est-elle adaptée à un environnement réactif.

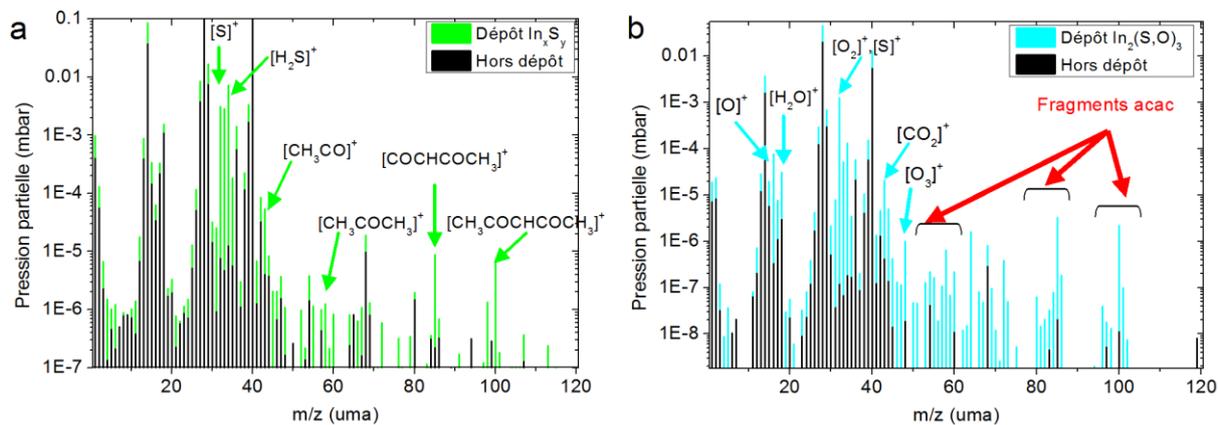


Figure 3.21 Spectres de masse obtenus avant (lignes noires) et durant les dépôts (lignes colorées) a) d' In_xS_y et b) d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$.

L'analyse des spectres XPS O 1s des couches minces d' In_xS_y (Figure 3.19) et d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ (Figure 3.20) a mis en évidence l'existence de contributions qui devraient correspondre à celles observées sur les spectres O 1s des complexes $\text{M}(\text{acac})_x$ adsorbés à hautes températures. En effet, pour des températures inférieures à 250 K, ces complexes présentent une seule et unique contribution, comme cela a été observé lors de l'adsorption de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur du nickel Ni (110) (Pic O 1s à 531,8 eV) [256] ou encore d'autres composés : $\text{Na}(\text{acac})$ (531,7 eV), $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (532 eV), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (532,3 eV) et $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (532,2 eV). Cependant, pour des températures de dépôt supérieures à 250 K, une contribution supplémentaire peut généralement être observée à plus basse énergie [254].

De la même manière, c'est la littérature qui nous renseigne sur l'origine des contributions observées sur les spectres C 1s. Alors qu'à des températures inférieures à 250 K, deux contributions sont observées, il devient plus compliqué de les distinguer à haute température [254][256]. L'analyse des résultats obtenus pour les deux éléments montre que dans un cas comme dans l'autre, les caractéristiques des spectres de notre étude correspondent aux données référencées pour les complexes portés à haute température. À $T_{\text{dep}} > 250$ K, les modifications que subissent les spectres sont expliquées par la décomposition du précurseur organométallique utilisé. Par conséquent, il est certain que l' $\text{In}(\text{acac})_3$ présent dans les couches soit sous forme décomposée.

Le second aspect concerne la forme du précurseur avant qu'il n'arrive à la surface de la couche. Du point de vue du procédé, il est important de déterminer si celui-ci se décompose à la surface, dans la phase vapeur ou dans le creuset dans lequel il est chauffé. Les Figure 3.21.a et Figure 3.21.b présentent les spectres de masse obtenus respectivement durant la synthèse d' In_xS_y et d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Ces spectres ont été obtenus en réalisant la moyenne de 10 spectres de masse sur une durée de 1 min 50 s. Dans les deux cas, de grandes quantités de fragments acac ont été mesurées dans la phase gazeuse : à $m/z = 32$, $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ (ligand acac seul), $m/z = 100$, $m/z = 85$, $m/z = 58$, et $m/z = 43$ [257][258]. Pour écarter l'hypothèse de l'ionisation dissociative de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ dans le spectromètre de masse nous avons réalisé les mêmes mesures en abaissant la température de chauffage du précurseur et ces fragments n'ont pas été détectés. La température de chauffage du précurseur est bien à l'origine de sa décomposition et non pas

des mécanismes secondaires ayant lieu en phase vapeur. Par ailleurs, l'utilisation du plasma renforce cette décomposition, puisque de nombreux groupes de fragment acac sont détectés lors du dépôt d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Nous y reviendrons dans la suite de la discussion.

L'un des enjeux les plus importants en chimie inorganique est d'éviter la décomposition des ligands des précurseurs organométalliques [259]. Les procédés que nous avons utilisés semblent être à l'origine des impuretés présentes dans les couches minces à cause de la décomposition d' $\text{In}(\text{acac})_3$. La difficulté vient de l'évaporation de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. En effet, le volume du réacteur ayant été augmenté suite à l'installation de la source plasma, le précurseur semblait initialement ne pas s'évaporer suffisamment pour permettre la croissance d'une couche mince. De nouveaux tests ont donc été effectués et en abaissant la température de chauffage du précurseur à 160°C , il apparaît que l' In_xS_y puisse croître. Les vitesses de croissance sont néanmoins plus faibles que celles mesurées auparavant (de $0,3 \text{ \AA}/\text{cycle}$ à $0,22 \text{ \AA}/\text{cycle}$). La chimie associée aux ligands acac revêt un intérêt si particulier que des études ont été réalisées récemment afin de trouver de nouveaux précurseurs – sans oxygène - qui pourraient s'y substituer. L'utilisation de l' $\text{In}(\text{III}) \text{N,N}'\text{-Diisopropylacetamidinate}$ ($\text{In}(\text{-amd})_3$) a ainsi été envisagée par McCarthy *et al* pour réaliser des couches minces d' In_2S_3 sans oxygène [200].

Enfin, l'abaissement de la température de chauffage de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ est également essentielle pour éviter la condensation du précurseur lorsqu'il arrive à la surface de la couche mince. Il est ainsi très probable que ce phénomène soit à l'origine des écarts à la stœchiométrie observés pour l'échantillon In_xS_y .

3.5.6.2. Discussion sur la réactivité du plasma et de ses interactions avec le système

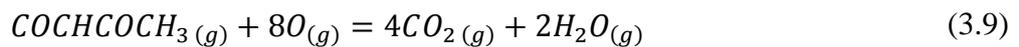
Un environnement réactif tel qu'un plasma affecte profondément la chimie de surface des couches minces. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'utilisation des plasmas dans les procédés ALD reste relativement récente. Bien que la technique de dépôt soit souvent présentée pour ses bienfaits pour les propriétés des couches minces (plus faibles températures de croissance, augmentation de la vitesse de croissance, augmentation de la densité), elle présente un inconvénient relativement important – la formation de composés indésirables. Dans cette partie, nous allons présenter certaines approches concernant la réactivité du plasma. Pour cela, le système – l'environnement de dépôt est considéré comme la somme des interactions suivantes : (a) les interactions précurseur-couche, (b) les interactions plasma/couche et (c) les interactions plasma/précurseurs.

Au cours de l'étude, plusieurs phénomènes ont été attribués à des mécanismes induits par le plasma. L'analyse des spectres XPS de l'échantillon $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ a révélé l'existence de différences notables avec celui d' In_xS_y : (1) deux contributions bien distinctes sur le spectre C 1s, (2) un pic d' $\text{In } 3d_{5/2}$ plus large que celui mesuré pour l' In_xS_y , (3) un dédoublement spin-

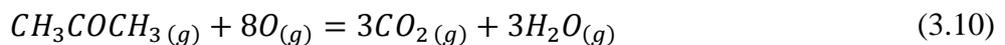
orbite moins marqué sur les pics de la région spectrale S 2p et (4) deux contributions importantes sur le spectre O 1s à 532,1 eV et 530,4 eV. Bien que le pic C 1s situé à haute énergie suggère un changement de coordination des atomes de carbone, le processus de dégradation n'a pas encore été expliqué. Différents types de réactions peuvent être à l'origine de cela : des réactions de premier ordre i.e. dissociation moléculaire par impact électronique dû au plasma, et des réactions secondaires causées par des collisions entre les produits des réactions et les molécules issues du plasma. Le dernier étant supposé largement influencer le dépôt. Nous avons dans un premier temps considéré la dissociation irréversible qui se produit lors de l'impact entre un électron et de l'oxygène moléculaire – sous exposition plasma :



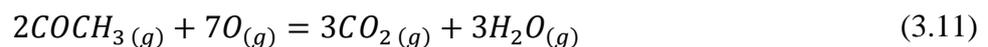
Cette réaction est particulièrement importante car dans les plasmas Ar/O₂, la production d'oxygène atomique se produit essentiellement par cette voie [171]. Cet oxygène atomique est responsable d'un nombre important de réactions se produisant dans la phase vapeur. Il est vraisemblablement à l'origine du mélange radicalaire – essentiellement composé de fragments de ligands acac – présents dans la phase gazeuse. Aussi, considérant que l'eau et le carbone sont présents en quantité non négligeable dans la phase vapeur (Figure 3.21.b) durant les pulses plasma, il est raisonnable de suggérer que des réactions de combustion peuvent avoir lieu :



$$\Delta G = -3702,37 \text{ kJ/mol à } 160^\circ\text{C}$$

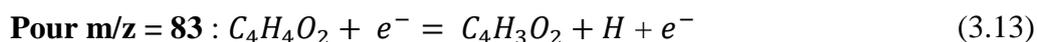


$$\Delta G = -3520,35 \text{ kJ/mol à } 160^\circ\text{C}$$

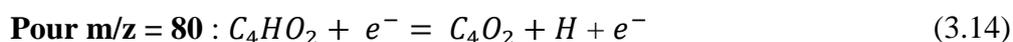


$$\Delta G = -3664,63 \text{ kJ/mol à } 160^\circ\text{C}$$

Bien que rarement envisagée dans les procédés ALD thermiques, la combustion des neutres peut être une source importante de CO₂ dans les procédés PEALD [241]. Dans la section 3.4.3.3, nous avons vu que la concentration de CO₂ était liée et dépendante de la puissance plasma – P_{plasma}. Parallèlement, nous avons démontré que cette concentration de CO₂ suivait la même tendance que celle des fragments acac ayant un rapport m/z = 43, confirmant qu'il provient des interactions entre le plasma et l'In(acac)₃. Ces mécanismes à fort pouvoir d'oxydation sont à l'origine du pic à 290,1 eV observé sur le spectre C 1s de l'In₂(S,O)₃. Parallèlement à cela, des mécanismes de dissociation par impact électronique avec les fragments de l'In(acac)₃ se produisent dans la phase vapeur et expliquent la multiplication d'espèces liées à la chimie de décomposition du précurseur (Cf Figure 3.21). Ainsi, à partir du fragment COCHCOCH₃ (C₄H₅O₂, m/z = 85), différentes espèces peuvent être créées par des réactions d'impacts électroniques successives suivants :



...



Ces multiples collisions électron-fragments acac créent un nuage de radicaux, eux-mêmes responsables du surcroît de réactivité à la surface de la couche mince d' $In_2(S,O)_3$. Cette réactivité peut expliquer pourquoi la concentration de carbone est deux fois plus élevée dans cet échantillon que dans celui d' In_xS_y , ou encore pourquoi le contrôle des taux d'oxygène dans les couches est moins simple qu'il n'y paraît. Elle modifie les propriétés de la couche mince et est sans doute à l'origine de mécanismes réactionnels plus complexes. Ainsi, outre les réactions impliquant les ligands acac, l'apparition d' In^0 à l'interface couche/Si de l'échantillon $In_2(S,O)_3$ suggère l'existence de mécanismes secondaires impliquant le cation métallique de l' $In(acac)_3$ et le plasma. Un schéma de la réaction de décomposition des précurseurs organométalliques sous l'effet d'un plasma Ar/O₂ a été proposé par Cho *et al* : (1) fragmentation de la molécule par dissociation réactive et libération du cation métallique et (2) oxydation. Dans notre étude, nous supposons qu'une condensation rapide de l'indium a eu lieu au contact du silicium sous l'effet du plasma réactif [260].

Les autres effets observés, tels que l'élargissement du pic d'indium, l'apparition de sulfates et de sulfites ou encore un dédoublement spin-orbite moins marqué pour le soufre, sont clairement dus à la variété d'environnements chimiques autour de leurs atomes respectifs, sous l'effet du plasma.

3.5.7. Conclusion

Dans cette section, nous avons réalisé une étude XPS comparative de couches minces d' In_xS_y et $In_2(S,O)_3$. Celle-ci a révélé de profondes différences entre les matériaux et les marqueurs de procédé. En comparaison avec l' In_xS_y , la couche mince d' $In_2(S,O)_3$ -9,1% est très homogène mais présente des traces de composés indésirables, tels que les sulfates, les sulfites ou encore de l'indium métallique. Dans les deux cas, des impuretés de carbone et d'oxygène ont été détectées, révélant la présence d' $In(acac)_3$ sous forme décomposée dans les couches minces. La corrélation entre les analyses XPS et QMS nous a permis d'établir les mécanismes réactionnels qui avaient lieu en phase vapeur.

À l'origine de nombreuses réactions, la production d'oxygène atomique joue un rôle important dans la croissance de la couche ainsi que dans ses propriétés finales. Nous avons notamment démontré que l' $In(acac)_3$ subissait non seulement une décomposition d'origine thermique, mais aussi une décomposition d'origine réactive sous l'effet des radicaux d'oxygène. Par la suite, des réactions complexes et en cascade ont lieu et sont responsables du désordre microstructural important dans les couches d' $In_2(S,O)_3$ que nous avons pu mettre en

évidence dans les parties précédentes. Pour exemple, nous avons démontré l'existence de réactions de combustion entre les fragments d' $\text{In}(\text{acac})_3$ et l'oxygène menant à la formation d' H_2O et de CO_2 , préalablement détectés en phase vapeur par analyse au spectromètre de masse in-situ.

D'autre part, bien que les mesures de composition soient différentes de celles obtenues par EDX, ces dernières confirment bien un déséquilibre important sur le rapport des anions ($\text{O}/(\text{O}+\text{S}) = 77\%$) de la couche mince d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Les réactions complexes qui se produisent en phase vapeur le confirment bien ainsi que notre hypothèse initiale : la croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ s'effectue par réaction d'échange entre le plasma Ar/O_2 et la couche en croissance.

Les résultats de cette étude ont mis en évidence deux problématiques majeures : la décomposition de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et la réactivité du plasma. Alors qu'initialement les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisées par PEALD semblaient inaptes à pouvoir assurer le rôle de couches tampons dans les cellules à base de CIGS, une optimisation du procédé de dépôt semble pouvoir s'opérer à partir de deux paramètres clés : la puissance plasma et la température de la source d' $\text{In}(\text{acac})_3$. Les résultats de cette étude d'optimisation sont présentés dans la section 3.4.3.3 (Influence de la puissance plasma) et en Annexe 3-2 (Influence de la température de la source d' $\text{In}(\text{acac})_3$).

3.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la synthèse de couches minces d' In_2S_3 et d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. L'objectif étant de pouvoir utiliser ces matériaux comme couches tampons dans les cellules photovoltaïques à base de CIGS, une connaissance approfondie de leur croissance et de leurs propriétés a été nécessaire. La majeure partie du chapitre a été consacrée à l'étude de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Afin de synthétiser le matériau, différents précurseurs d'oxygène ont été envisagés : H_2O , O_2 , O_3 et plasma O_2 . Aucun des précurseurs utilisés n'a permis d'obtenir les propriétés attendues, excepté le plasma Ar/O_2 . Nous avons dans un premier temps supposé que la croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ s'effectuait par des mécanismes d'échange entre le plasma Ar/O_2 et l' In_2S_3 . Bien que son gap optique soit variable entre 2,2 et 3,3 eV, par ajustement du nombre de cycles In_2O_3 , il existait peu de contrôle sur les concentrations d'oxygène mesurées dans les couches ($> 66\%$ - EDX). Par la suite, la température de dépôt et la puissance plasma se sont avérés être des paramètres clés pour contrôler non seulement les taux d'oxygène, mais aussi le gap optique. Ainsi, pour des puissances plasma inférieures à 1000 W, le rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{S})$ a diminué en dessous des 30%.

Cependant, bien que le mode de croissance ait été identifié et que les propriétés des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ connues, les premières cellules photovoltaïques réalisées présentaient des rendements nuls et leurs propriétés opto-électroniques indiquaient qu'elles étaient shuntées. Ces résultats sont cohérents avec un endommagement de la surface du CIGS par le plasma. Afin de comprendre quels types de mécanismes participent à cette dégradation,

une étude comparative par XPS a été réalisée sur l' In_2S_3 et l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Cette étude nous a permis de mettre en évidence les faiblesses des procédés de dépôt des couches minces. Le premier point concerne la décomposition du précurseur $\text{In}(\text{acac})_3$ avant même son adsorption à la surface du matériau. Ce phénomène mène à des couches minces présentant une certaine quantité d'impuretés (jusqu'à 6% de carbone dans l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par exemple). Le second aspect concerne la réactivité du plasma. Le manque de contrôle sur les phénomènes liés à cette réactivité est à l'origine de mécanismes complexes en phase vapeur. Ces mécanismes sont non seulement à l'origine de la formation de composés indésirables tels que les sulfites et les sulfates mais aussi de l'apparition d'indium métallique. Ils sont également responsables de la fragmentation multiple de ligands acac déjà décomposés. En corrélant XPS et QMS, nous avons pu mettre en évidence les lacunes des procédés. En réajustant certains paramètres de dépôt, il a été possible d'éviter les dommages portés au CIGS lors de la formation de l'hétérojonction avec l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Nous y reviendrons plus en détail lors du chapitre 5.

Après avoir étudié la croissance et les propriétés des couches minces d' In_xS_y et d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, dans le Chapitre IV nous étudierons l'élaboration de couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ par deux voies de synthèse : ALD et PEALD. Tout comme l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ est un matériau ternaire dont la variation de composition offre des perspectives intéressantes pour ajuster l'alignement de bande à l'interface CIGS/couche tampon. Sa synthèse par ALD est également déjà bien connue, mais n'a à notre connaissance jamais été réalisée par PEALD. Au regard des optimisations qui ont été réalisées pour les couches d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -PEALD, la synthèse de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ par cette méthode pourrait s'avérer complexe.

4. Chapitre IV : Elaboration de couches minces de Zn(O,S)

4.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions l'élaboration de couches minces d'oxysulfure de zinc – Zn(O,S) synthétisées par ALD et par PEALD. Ce matériau permet d'atteindre des rendements de 21% par dépôt par bain chimique (CBD) [3]. En modifiant son gap optique, il est possible d'ajuster l'alignement de bande à l'interface CIGS/Zn(O,S). Ce matériau offre donc de la flexibilité tant au niveau de ses propriétés, que de celles qu'il confère à l'hétérojonction avec le CIGS. Ainsi, par ALD, la synthèse de couches tampons de Zn(O,S) est généralement réalisée en variant la composition du matériau, ceci afin de modifier les paramètres de bande à la jonction CIGS/Zn(O,S) [261][262][263][264][265][266].

Dans le Chapitre I, nous avons vu qu'outre les propriétés de la couche tampon et de l'absorbeur en CIGS, les mécanismes indirects induits par l'hétérojonction présentaient un intérêt capital pour l'obtention de bons rendements. Parmi ces mécanismes, il a été montré que l'interdiffusion à l'interface proche CIGS/couche tampon pouvait être bénéfique pour les propriétés optoélectroniques [202]. La température de croissance est un paramètre de dépôt permettant d'agir sur ce type de mécanismes. Cependant, ses effets sur le Zn(O,S) restent méconnus et les études relatives font davantage référence à une température de recuit plutôt qu'à une température de dépôt [267][268]. Aucune ne montre les conséquences sur les propriétés optoélectroniques des cellules photovoltaïques. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés non seulement aux propriétés des couches minces de Zn(O,S), mais aussi aux effets induits que pouvaient apporter le procédé ALD et PEALD à l'interface CIGS/Zn(O,S).

La première partie du chapitre (Cf §4.2) sera consacrée à l'état de l'art sur les propriétés du ZnO, matériau de base pour la synthèse de Zn(O,S). Ensuite, nous présenterons les propriétés des ternaires à base de ZnO (Zn(O,S), (Zn,Mg)O et (Zn,Sn)O) en fonction de la technique de dépôt utilisée, ainsi que leurs propriétés.

Dans la seconde partie (Cf §4.3), nous étudierons la croissance et les propriétés du Zn(O,S) synthétisé par ALD thermique. Le procédé étant déjà bien connu, ce sera l'occasion pour nous de qualifier le réacteur Sunale, puisque la synthèse du matériau n'avait pas encore fait l'objet d'une étude approfondie. Nous discuterons davantage des effets de la température sur le Zn(O,S), qui constituent une étape importante dans la compréhension des propriétés de cellule qui seront présentés dans le Chapitre 5.

Dans la troisième partie du chapitre (Cf §4.4), l'étude portera sur l'élaboration de Zn(O,S) par une nouvelle voie de synthèse : l'ALD assistée par plasma. L'intérêt d'un tel procédé sera expliqué puis, nous aborderons les difficultés liées à cette méthode de croissance. Pour cela, nous reviendrons sur la synthèse et les propriétés du binaire de base – ZnO et nous présenterons les premières conclusions. Par la suite, nous étudierons la croissance et les propriétés du Zn(O,S) en fonction de sa composition, sa température de croissance et de la puissance plasma.

4.2. Etat de l'art sur le Zn(O,S)

4.2.1. Présentation du ZnO et de ses dérivés

La synthèse de ZnO et de ses dérivés (Zn(O,S), (Zn,Mg)O, (Zn,Sn)O, etc.) a fait l'objet de nombreuses revues dans la littérature [181][269][182]. Dans cette section, nous présenterons dans un premier temps les propriétés du ZnO, qui est le matériau de base à tous les autres précédemment cités. Ensuite, nous étudierons ses variations de propriétés suivant le dopant et la technique de dépôt utilisés pour sa synthèse.

4.2.1.1. Propriétés du ZnO intrinsèque

L'oxyde de zinc est un composé appartenant au groupe II-VI des semi-conducteurs, ayant un gap optique d'environ 3,3 eV. Comme la plupart d'entre eux, celui-ci peut adopter plusieurs structures cristallines, parmi lesquelles les structures cubique zinc blende et hexagonale wurtzite. Dans ces structures, chaque anion (atome d'oxygène) est surmonté par quatre cations (atomes de zinc) situés chacun au coin d'un tétraèdre et inversement. Ces liaisons Zn-O possèdent à la fois un caractère ionique et covalent. À cause de son caractère ionique très prononcé, le ZnO peut adopter une structure supplémentaire, dite Rocksalt. Dans des conditions ambiantes, la phase la plus stable, d'un point de vue thermodynamique est la phase hexagonale wurtzite. La structure zinc blende ne peut être stable que sur des substrats de structure cubique, tandis que la structure rocksalt (Ex : NaCl) ne peut être obtenue qu'à pression relativement élevée. Suivant les conditions de synthèse, les paramètres de maille de la structure hexagonale wurtzite peuvent changer sensiblement : $a = b = 3,25 \pm 0,03 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$. La Figure 4.1 présente la maille élémentaire de la structure wurtzite du ZnO.

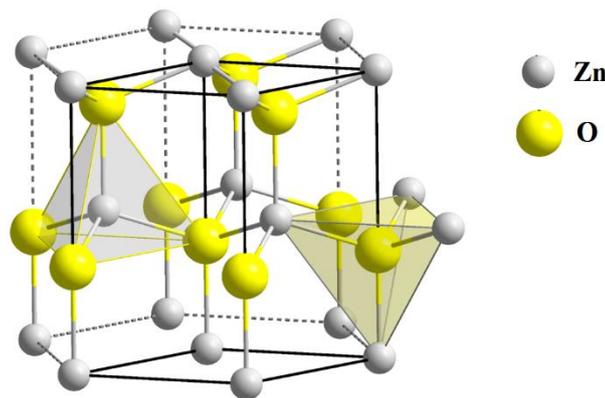


Figure 4.1 Maille cristalline élémentaire du ZnO de structure wurtzite [270].

Comme dans la plupart des semi-conducteurs, il existe de nombreux défauts dans la structure du ZnO. Ces derniers peuvent non seulement affecter ses propriétés électriques mais aussi ses propriétés optiques. Ainsi, le matériau possède intrinsèquement un dopage de type n essentiellement dû à des lacunes d'oxygène – V_O et la présence de zinc aux interstices (Zn_i).

L'oxyde de zinc intrinsèque présente une conductivité de type n avec une concentration de charge qui est généralement située entre 10^{16} et 10^{18} cm^{-3} [181]. Cependant, il y a une certaine controverse quant aux origines de cette conductivité de type n. De nombreuses études (expérimentation et simulation) démontrent que la présence de V_O et de Zn_i dans le ZnO ne peut donner lieu à des défauts de type donneurs [271]. Il a été suggéré que l'hydrogène pouvait jouer ce rôle, ce qui a par la suite été vérifié par simulation, indiquant que cette hypothèse ne peut être exclue [181][272]. Il existe également des lacunes de zinc dans le ZnO, qui agissent comme des défauts de type accepteurs.

4.2.1.2. Substitution anionique et cationique dans le ZnO

Suivant la nature de l'élément qui est inséré dans le ZnO, ses propriétés peuvent être modifiées de façon significative. Le ZnO et ses dérivés sont très utilisés dans les dispositifs opto-électroniques. Lorsque le zinc est substitué par un autre cation (Ex : Al, Mg, Sn, etc.), on parle de substitution cationique, tandis que lorsque l'oxygène est substitué par un anion (Ex : N, P, S, etc.), il s'agit de substitution anionique. Dans les cellules photovoltaïques, les ternaires à base de ZnO sont utilisés pour la modularité de leur gap optique (notamment pour la couche tampon), et/ou pour renforcer le dopage de type n en augmentant la concentration de porteurs de charge (contact métallique en face arrière et en face avant). La formation d'un ternaire complètement homogène va dépendre de la solubilité d'un matériau dans l'autre, et de façon empirique de la différence entre les rayons ioniques des éléments qui sont substitués [269].

Lorsque la substitution est anionique, le gap optique suit généralement le modèle des alliages, déterminé par Hill (1974). Pour un matériau de type A_xB_{1-x} donné, le gap optique théorique est donné par la formule suivante [218]:

$$E(x) = E_B + (E_A - E_B - b)x + bx^2 \quad (4.1)$$

Où E_A et E_B sont respectivement les gaps optiques des matériaux A et B, x est la concentration du dopant et b le paramètre de courbure. Ce dernier est supposé être constant suivant le ternaire étudié. Outre le gap optique, la diversité des propriétés électriques et structurales que peuvent avoir ces ternaires à base de ZnO permet d'envisager des utilisations très variées. Ils peuvent présenter des concentrations de porteurs allant de 10^{15} à 10^{21} cm^{-3} [181][269][182]. D'ailleurs, le matériau peut adopter une conductivité de type n ou de type p suivant la substitution réalisée. Leur structure, elle, varie généralement entre celle du ZnO et celle de l'autre binaire étudié. Dans la suite, nous étudierons quelques exemples.

Dans les couches tampons des cellules à base de CIGS, le dopage anionique (Ex : avec le soufre) est autant utilisé que le dopage cationique (Ex : Sn, Mg). Dans la prochaine section, nous allons expliciter les propriétés de ces ternaires à base de ZnO et nous verrons en particulier les différences observées suivant la technique de dépôt utilisée.

4.2.2. Les couches tampons à base de ZnO

Bien que le ZnO-i soit une couche fenêtre dans les cellules CIGS, il a été envisagé de l'utiliser comme seule couche tampon de la cellule [273]. Cependant, rapidement Malm *et al* ont montré que le matériau ne pouvait se substituer aux autres couches tampons à cause des fortes recombinaisons existant à l'interface ZnO/CIGS, notamment car $\Delta E_c < 0$ (cliff) [274].

Le Zn(O,S) fut l'un des premiers matériaux considérés pour la substitution du CdS. Généralement, le matériau est synthétisé via ALD [197][275][263][276], CBD [277][278][279][280], pulvérisation cathodique [281][282][283][284], dépôt par laser pulsé [285] ou encore pyrolyse [286]. L'annexe 4-1 présente la composition, les propriétés structurales et optiques du Zn(O,S) suivant la technique de dépôt utilisée.

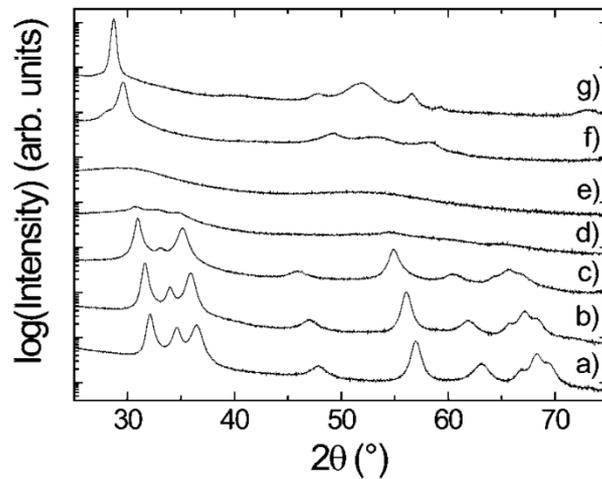


Figure 4.2 Evolution de la structure cristalline du Zn(O,S) en fonction de son taux de soufre. a) ZnO, b) Zn(O,S)5%, c) Zn(O,S)10%, d) Zn(O,S)14%, e) Zn(O,S)20%, f) ZnS [275].

Globalement, quelle que soit la méthode, la composition du matériau peut varier de celle du ZnO pur à celle du ZnS pur, excepté pour les couches minces réalisées par CBD. Le matériau peut adopter la structure wurtzite hexagonale du ZnO (cas le plus répandu), comme les structures cubique et hexagonale du ZnS. En faisant varier sa composition, sa structure cristalline fait une transition de celle du ZnO à celle du ZnS en passant par une structure très peu cristallisée, voire amorphe. Ce type d'effets est particulièrement notable lorsque la synthèse se fait par ALD, pulvérisation cathodique ou encore pyrolyse. La Figure 4.2 présente un exemple d'évolution de la structure cristalline pour un Zn(O,S) synthétisé par ALD. Outre sa structure, les propriétés optiques du matériau peuvent subir des changements, et notamment son gap optique. En ALD, pulvérisation et pyrolyse celui-ci varie généralement entre $E_{g_{ZnO}} = 3,2$ eV et $E_{g_{ZnS}} = 3,6$ eV, en passant par un minimum de 2,6 eV lorsque sa composition varie. La courbe que suit le gap optique est ainsi très souvent définie par un paramètre de courbure. Elle est donnée suivant la formule suivante [282]:

$$E_{g_{Zn(O,S)}} = xE_{g_{ZnS}} + (1-x)E_{g_{ZnO}} - b(1-x)x \quad (4.2)$$

$$E_{g_{Zn(O,S)}} = 3,19 - 1,65x + 2,034x^2 \quad (4.3)$$

Ce changement de gap optique joue un rôle clé dans l'amélioration du photocourant de la cellule et dans l'ajustement de l'alignement de bande à l'interface CIGS/Zn(O,S). Par exemple, il a été démontré que la jonction était particulièrement efficace lorsque le gap optique du Zn(O,S) passait par sa valeur minimale, aux compositions intermédiaires. En revanche, lorsqu'il est synthétisé par CBD, son gap varie très peu (entre 3,8 et 3,9 eV), ce qui n'empêche pas les cellules CIGS/CDB-Zn(O,S) d'être particulièrement performantes (actuel record du monde de cellule CIGS sans cadmium). Par ailleurs, la transition optique du matériau ne change jamais puisqu'elle est de type direct comme celle du ZnO et du ZnS. Enfin, suivant la technique de dépôt, sa résistivité peut atteindre $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [275][263][276][283].

Le (Zn,Mg)O est majoritairement utilisé en remplacement de la couche de ZnO-i dans les cellules CIGS/Zn(O,S). Cependant, il existe des études montrant l'efficacité du matériau en tant que couche tampon – jusqu'à 16,2% de rendement de conversion. Les techniques de dépôt actuellement utilisées pour sa synthèse - pulvérisation cathodique [80][287] et ALD [288][289][290][228] permettent de modifier sa composition aussi simplement que celle du Zn(O,S) et de faire varier son gap optique de 3,2 eV ($E_{g\text{ZnO}}$) à plus de 3,8 eV, l'oxyde de magnésium pur ayant un gap optique supérieur à 5 eV. Sa structure cristalline peut évoluer entre la structure hexagonale wurtzite du ZnO et la cubique face centrée du MgO, sans passer par une phase amorphe. Ceci s'explique notamment par le fait que les ions Zn^{2+} et Mg^{2+} ont des rayons ioniques très proches (0,60 Å et 0,57 Å respectivement), minimisant les désaccords dans les paramètres de maille. Notons également que les propriétés du matériau peuvent changer de façon significative lorsque sa température varie [289].

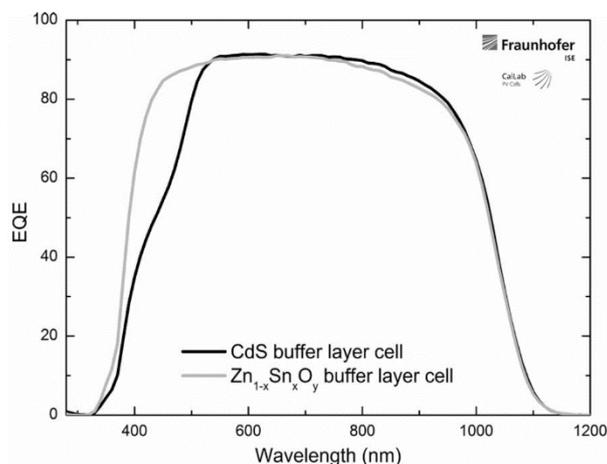


Figure 4.3 Comparaison des rendements quantiques externes de cellules CIGS/CdS et CIGS/(Zn,Sn)O [74].

Parmi les couches tampons à base d'oxyde de zinc, le (Zn,Sn)O reste un matériau très peu étudié, alors même que les cellules CIGS/(Zn,Sn)O ont atteint des rendements allant jusqu'à 18,2% [1]. Son utilisation pour les cellules photovoltaïques à base de CIGS a été envisagée à cause des bonnes propriétés optiques du ZnO et du SnO_2 et de la possibilité d'ajuster l'alignement de bande à la jonction couche tampon/absorbeur [291][292][293][185], bien qu'il ait déjà fait l'objet d'études [294][295]. Tout comme les autres ternaires à base de ZnO présentés précédemment, il s'agit d'un matériau dont la composition est facilement

modulable. Cependant ses propriétés optiques ne sont pas clairement établies. En effet, le (Zn,Sn)O possède un gap dont on ne sait pas s'il est de transition directe ou indirecte [100,103]. Son caractère amorphe (cristallisation à haute température - $T_{\text{recuit}} > 600^{\circ}\text{C}$) serait responsable de la présence de queues de bande à l'approche du gap optique, rendant ce dernier difficile à établir. Il reste cependant très attractif pour ses propriétés optiques. La Figure 4.3 montre le rendement quantique externe (EQE) d'une cellule CIGS/(Zn,Sn)O et d'une cellule CIGS/CdS. Il y a une meilleure absorption aux faibles longueurs d'onde pour les cellules CIGS/(Zn,Sn)O, car le gap optique du (Zn,Sn)O est plus élevé.

4.3.Synthèse de Zn(O,S) par ALD thermiquement activé

Les résultats de cette section ont fait l'objet d'un article détaillé, intitulé « Temperature effect on zinc oxysulfide-Zn(O,S) films synthesized by atomic layer deposition for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells » (Journal of Vacuum Science and Technology A, 2015) [276].

4.3.1. Influence du nombre cycles ZnS

Dans cette partie, nous allons explorer l'optimisation du Zn(O,S) par variation du nombre de cycles de ZnS. Le Tableau 4-1 présente les paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S) synthétisées par variation du nombre de cycles de ZnS. Les séquences ALD du ZnO et du ZnS ont été déterminées à partir des études précédentes [154]. Dans la suite, le rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S})$ correspond au nombre de cycles ZnS durant le dépôt.

Tableau 4-1 Paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S) synthétisées en variant nombre de cycles ZnS.

Paramètre	Zn(O,S)-%
T_{dep}	120 ; 200°C
Précurseurs	DEZ, H ₂ S, H ₂ O n·ZnO + ZnS
Séquence ALD	ZnO = {DEZ/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = 0,1/4/0,1/4 s} · n ZnS = {DEZ/N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/4/0,1/4 s}
Nombre de cycles total	Avec n = 0,3,4,6,8,10,15 → ZnS% = {100; 25; 20; 14; 11; 9; 6,3}% ≈ 1000
Substrats	Verre borosilicate, Si (100)

4.3.1.1. Croissance et propriétés de couches minces du Zn(O,S)

Le Tableau 4-2 présente l'épaisseur, la composition et la résistivité des couches minces de Zn(O,S) en fonction du nombre de cycles ZnS. Ici, les épaisseurs ont été mesurées par profilométrie. Les couches étant épaisses ($e > 120$ nm) et rugueuses ($r > 2$ nm), il n'a pas été possible d'utiliser la réflectométrie dont les incertitudes étaient trop grandes. Les vitesses de

croissance calculées évoluent globalement dans la gamme 0,8-1,8 Å/cycle pour les ternaires de Zn(O,S). Aux deux températures de croissance étudiées, les plus faibles épaisseurs sont mesurées pour des couches Zn(O,S)-6%, tandis que les plus élevées sont obtenues pour les couches minces Zn(O,S)-9,1%. Généralement, la vitesse de croissance des ternaires de Zn(O,S) est connue pour diminuer lorsque le rapport S/Zn est inférieur à 0,5 et augmenter lorsque celui-ci est supérieur à 0,5 [275][267]. Ici, aucune relation claire ne peut être établie entre l'épaisseur des couches et le rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$. Pour les composés binaires, les vitesses de croissance mesurées pour les couches de ZnO (> 2 Å/cycle) sont supérieures à celles mesurées pour les couches de Zn(O,S), mais restent proches des valeurs mesurées (2,8 Å) pour une monocouche de ZnO (100) [182]. Pour le ZnS en revanche, seule la couche synthétisée à 120°C présente une vitesse de croissance proche de celles reportées dans la littérature (1,37 Å/cycle [296], 1,7 Å/cycle [297]).

Tableau 4-2 Propriétés des couches minces de Zn(O,S) synthétisées à $T_{dep} = 120$ et 200°C à différents rapports $H_2S/(H_2O+H_2S)$.

Rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ (%)	Epaisseur (nm)		S / Zn		Resistivité ($\Omega.cm$)	
	120°C	200°C	120°C	200°C	120°C	200°C
0	215	227	0	0	4	6,7E-03
6	119	81	0,13	0,14	1,3E-02	5,6E-03
9	179	142	0,21	0,25	3,7E-02	3,0E-02
11	161	122	0,27	0,34	3,9E-01	8,6E-02
14	140	128	0,45	0,52	>100	>100
20	135	116	0,73	0,84	>100	>100
25	174	122	0,82	0,81	>100	>100
100	162	125	1,03	1,09	>100	>100

La composition des couches varie assez aisément i.e. le taux S/Zn augmente avec le rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur l'ensemble de la gamme de composition aux deux températures de croissance étudiées. Les concentrations de soufre mesurées sont supérieures aux valeurs théoriques attendues, ce qui correspond à ce qui a déjà été observé dans la littérature [261][275]. Par exemple, à 200°C, le rapport S/Zn mesuré est de 84% pour une couche mince ayant seulement 20% de cycles ZnS. Les taux d'insertion de soufre sont donc très élevés. Ceci s'explique par l'existence de réactions surfaciques d'échange entre l'oxygène contenu dans le ZnO et le sulfure d'hydrogène, comme suit [298]:



L'évolution de la concentration de soufre en fonction de la température, confirme cette hypothèse. En effet, la zone intermédiaire de composition est décalée vers les rapports $H_2S/(H_2S+H_2O)$ les plus faibles à 200°C, indiquant une insertion plus rapide (en termes de composition) du soufre dans le ZnO à haute température.

La Figure 4.4 présente l'influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur la concentration en zinc des couches minces de $Zn(O,S)$ à $T_{dep} = 120$ et $200^\circ C$. Dans les deux cas, les proportions de zinc dans les couches minces diminuent puis augmentent en passant par une valeur minimale. En d'autres termes, la déficience en zinc du $Zn(O,S)$ augmente entre 0 et 20% de cycles de ZnS et diminue entre 20 et 100% de cycles ZnS . Le phénomène est très accentué à $120^\circ C$, où le taux de zinc diminue jusqu'à 43,5% de la composition totale (-6,5% par rapport à l'échantillon le plus stœchiométrique).

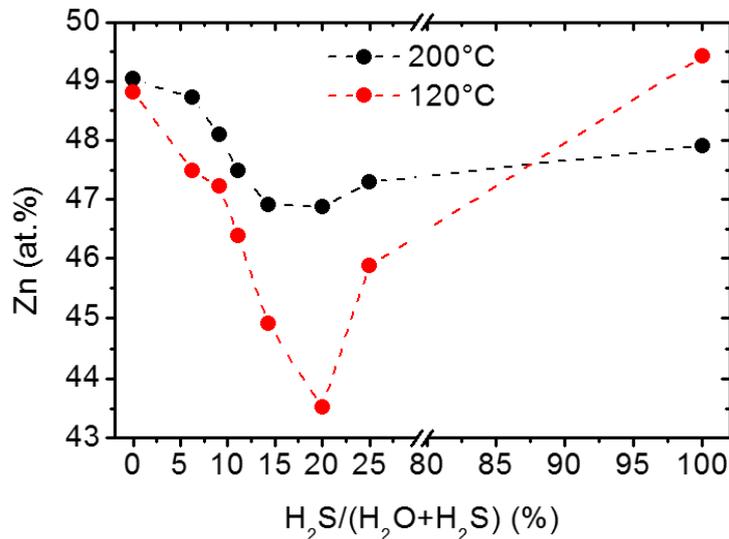


Figure 4.4 Influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur la concentration de zinc (at.%) des couches minces de $Zn(O,S)$ à $T_{dep} = 120$ et $200^\circ C$.

Le Tableau 4-2 présente également l'influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur les résistivités (Hall) des couches minces de $Zn(O,S)$. Cependant, celles-ci n'ont pu être déterminées que pour les couches minces ayant des rapports $H_2S/(H_2S+H_2O)$ inférieurs à 11%, les autres étant trop résistives pour permettre une mesure. Globalement, les valeurs de résistivités augmentent avec la concentration en soufre. Parallèlement, les hautes températures semblent favoriser l'obtention de couches plus conductrices. Ceci est surprenant car les couches minces de $Zn(O,S)$ synthétisées à $T_{dep} = 200^\circ C$ étant plus riches en soufre, elles devraient par conséquent être moins conductrices. L'épaisseur est pourtant connue pour affecter la résistivité des couches minces à base de ZnO [182], mais ne permet pas d'expliquer ce phénomène.

La Figure 4.5 présente l'influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur la densité des couches minces de $Zn(O,S)$ à $T_{dep} = 120$ et $200^\circ C$. La densité des couches minces de $Zn(O,S)$ est très dépendante de leur composition. À $200^\circ C$, quand on augmente le nombre de cycles de ZnS , la densité du $Zn(O,S)$ passe de la densité théorique du ZnO [299] à celle du ZnS [300] et reste strictement dans cet intervalle. Ce n'est pas le cas à $120^\circ C$, où l'on voit la densité du $Zn(O,S)$ franchir le seuil théorique du ZnS entre 14,3% et 25% de cycles ZnS . L'observation de la zone intermédiaire renseigne sur le $Zn(O,S)$, dont les changements structurels importants affectent la densité. Ainsi, à $200^\circ C$, une évolution significative se produit à 14,3% de cycles de ZnS (nous le verrons lorsque le matériau devient amorphe), la densité passe de 5 g/cm^3 à $4,5 \text{ g/cm}^3$.

À 120°C, les Δd sont très grands et pour chaque composition, le matériau semble subir des modifications structurales significatives.

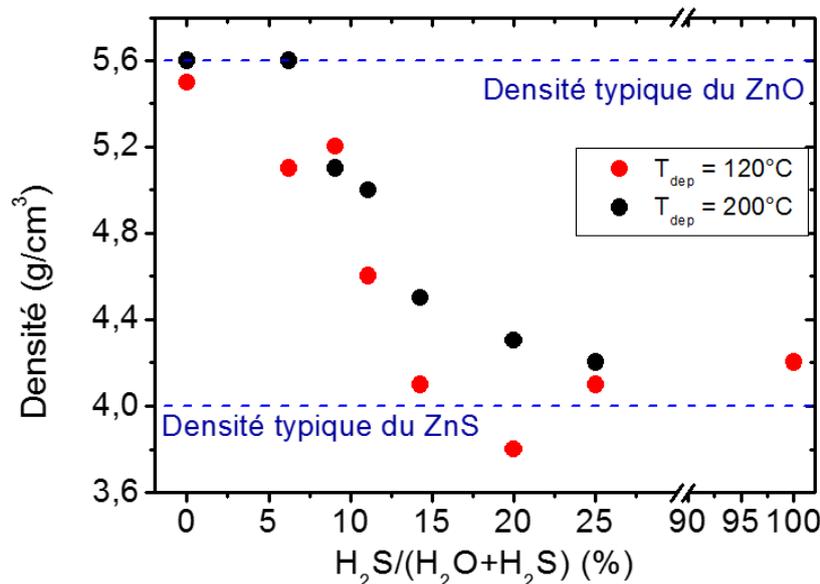


Figure 4.5 Influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur la densité des couches minces de $Zn(O,S)$ synthétisées à $T_{dep} = 120$ et $200^\circ C$.

La Figure 4.6 présente l'évolution de la structure cristalline des couches minces de $Zn(O,S)$ et le Tableau 4-3 leurs paramètres de maille en fonction du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ à 120 et 200°C. Quelle que soit la température considérée, le $Zn(O,S)$ passe par trois structures différentes lorsque ce rapport augmente : (1) la structure hexagonale wurtzite du ZnO , (2) une structure peu cristallisée ou amorphe et (3) la structure hexagonale wurtzite ou cubique zinc blende du ZnS .

Cependant, des différences peuvent être observées en variant la température. La première concerne la phase d'amorphisation qui se produit lorsque le désaccord de structure est très élevé entre la phase de ZnO wurtzite et celle de ZnS wurtzite ou zinc blende. Celle-ci se produit pour la couche mince $Zn(O,S)$ -14,3% à 200°C et pour la $Zn(O,S)$ -20% à 120°C. Elle est donc plus rapidement atteinte à 200°C, certainement à cause de la sulfuration rapide des couches minces à cette température. Ces observations peuvent être corrélées aux compositions (rapports S/Zn reportés dans le Tableau 4-2). Pour rappel, à ces compositions, le nombre de cycles ZnS nécessaire pour atteindre la zone intermédiaire est de 14,3% à 200°C et de 20% à 120°C. Un $Zn(O,S)$ mixte sera donc peu cristallisé ou amorphe.

De plus, les déficits de zinc que nous avons observé sur la Figure 4.4, semblent plus importants pour les couches minces à forts désaccords de structure. La concentration en zinc du $Zn(O,S)$ est donc très dépendante de la structure du matériau.

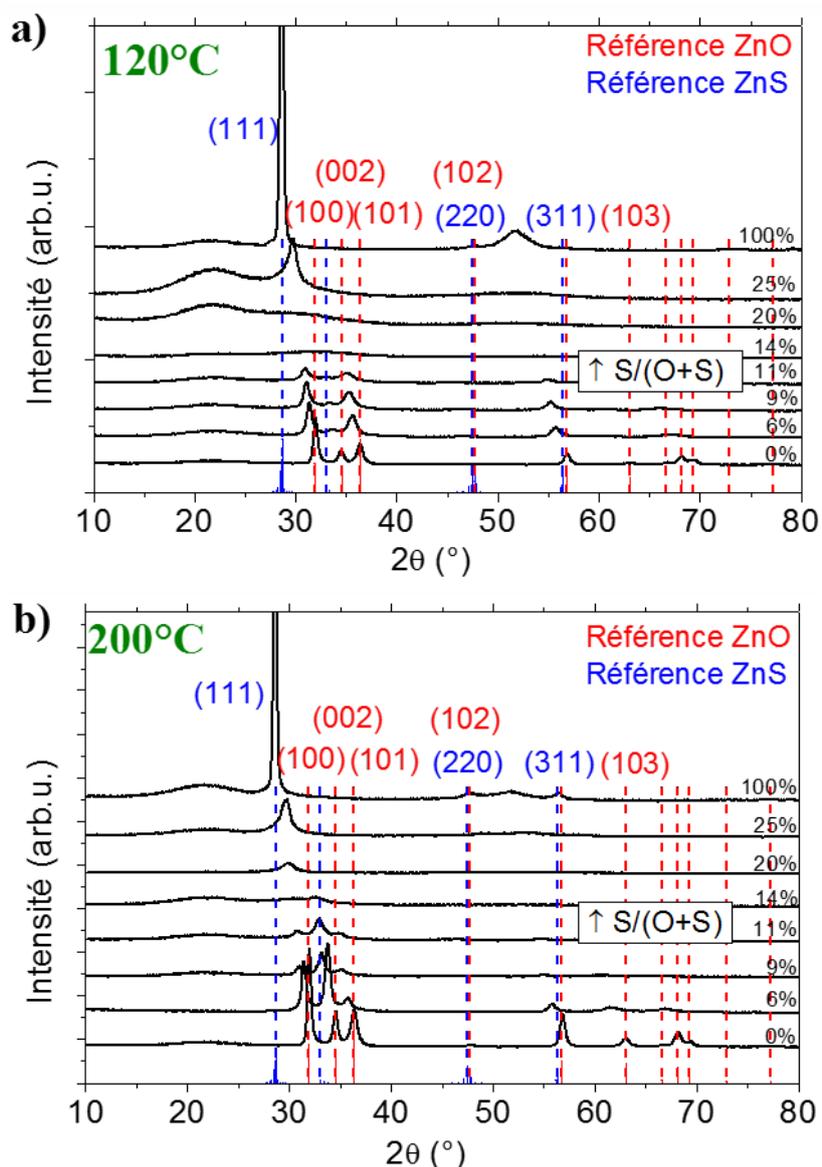


Figure 4.6 Influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur la structure cristalline - diffractogrammes GIXRD des couches minces de $Zn(O,S)$ synthétisées à $T_{dep} = 120$ et $200^\circ C$. Les références ZnO et ZnS proviennent des fichiers JCPDS 01-079-0205 et 01-089-2182.

Le Tableau 4-3 présente les paramètres de maille des couches minces de $Zn(O,S)$ étudiées. Les références indiquées dans le tableau sont les paramètres des mailles élémentaires de référence utilisés pour la détermination des valeurs expérimentales. L'analyse des paramètres de maille des couches minces permet de comprendre les variations structurales observées. En effet, entre 0 et 11,1% de cycles ZnS , ces derniers augmentent quasi linéairement. Entre 14 et 25% de cycles ZnS , la détermination de ces paramètres n'a pas été possible pour plusieurs raisons : (1) les pics de diffraction ont de trop faibles intensités (les valeurs de FOM sont faibles – Confère Annexe 2-A), (2) il n'existe pas de pic permettant de faire l'ajustement de la maille de référence. Ceci confirme le fort désordre structural existant dans ces couches minces en particulier. Par ailleurs, les paramètres de maille des couches minces de ZnS pur indiquent que leur structure serait cubique.

Tableau 4-3 Influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur les paramètres de maille des couches minces de $Zn(O,S)$ à $T_{dep} = 120$ et $200^\circ C$.

% ZnS	120°C		200°C		Référence	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
0	3,24	5,21	3,24	5,2	3,24	5,19
6	3,29	5,31	3,29	5,32	3,27	5,22
9	3,32	5,38	3,34	5,4	3,35	5,23
11	3,33	5,45	3,35	5,43	3,35	5,23
14-25	Pics de faibles intensités ou inexistant					
100	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4

La Figure 4.7 présente l'influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur le gap optique du $Zn(O,S)$ à 120 et $200^\circ C$. Suivant la température considérée, celui-ci suit des tendances différentes. À $200^\circ C$, le gap optique subit de faibles fluctuations pour des rapports $H_2S/(H_2S+H_2O)$ allant jusqu'à 14,3%. La valeur moyenne mesurée correspond à celle du gap optique du ZnO [182]. Lorsque le taux d'insertion de soufre est plus élevé, il diminue jusqu'à 3,1 eV.

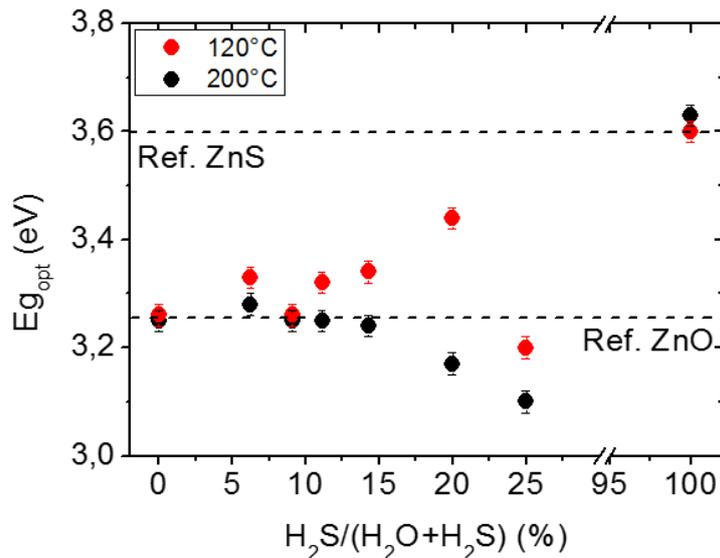


Figure 4.7 Influence du rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur le gap optique du $Zn(O,S)$ à $T_{dep} = 120$ et $200^\circ C$.

À $120^\circ C$, le gap optique augmente progressivement jusqu'à 3,6 eV, mais reste toujours entre les gaps théoriques du ZnO [182] et du ZnS [297]. Seul l'échantillon $Zn(O,S)$ -25% semble différent des autres, puisque son gap optique est bien inférieur à celui attendu. Actuellement, rien ne permet de déterminer ce qui est à l'origine de cette différence. Par ailleurs, le gap optique suit généralement une courbe « en cloche » et passe par un minimum pour des ratios $S/(O+S)$ situés entre 0,4 et 0,6 [218][264][267][275][301][302]. L'évolution du gap optique en fonction du taux de soufre suit donc une évolution très contrastée par rapport à la théorie et à ce qui est reporté dans la littérature. Ces tendances ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts dans le gap du matériau. En effet, il a été montré que la différence élevée entre les rayons atomiques des anions (oxygène : 1,4 Å et soufre : 1,84 Å) rendait le $Zn(O,S)$ instable, ce qui

conduisait à la présence de défauts dans les niveaux intermédiaires du gap et menait à la formation de niveaux d'énergie aux queues des bandes [303].

4.3.1.2. Conclusion

Dans cette section, nous avons étudié l'influence du rapport théorique $H_2S/(H_2S+H_2O)$ sur la croissance et les propriétés des couches minces de $Zn(O,S)$ à $T_{dep} = 120$ et $200^\circ C$. L'ensemble des propriétés montre une corrélation avec ce qui a déjà été observé dans la littérature, excepté pour le gap optique. En effet, nous avons vu que la composition des couches minces pouvait varier aisément sur toute la gamme de composition, avec des taux d'insertion plus élevé que les taux théoriques attendus. Nous avons également vu que les propriétés électriques se dégradent à mesure que la quantité de soufre augmentait dans le $Zn(O,S)$, puisque le ZnS est bien moins conducteur que le ZnO . La transition des propriétés structurales de la structure hexagonale wurtzite du ZnO à la structure cubique du ZnS en passant par des matériaux très peu cristallisés, voire amorphes a été observé quand le rapport $H_2S/(H_2S+H_2O)$ augmentait. Nous avons expliqué les variations observées dans la zone de composition intermédiaire par les désaccords de maille importants entre le ZnO et le ZnS . L'évolution de la densité du matériau est à l'image de celle de la structure cristalline, puisqu'elle varie aisément entre la densité du ZnO et celle du ZnS . En revanche, le comportement du gap optique ne correspond aucunement à ce qui a déjà été observé autre part. Les tendances obtenues dans cette étude montrent que le $Zn(O,S)$ possède des propriétés très flexibles lorsque l'on varie sa composition. Il s'agit d'ailleurs de l'atout majeur du matériau, puisque cela permettra par la suite d'ajuster les propriétés de l'hétérojonction $Zn(O,S)/CIGS$.

De plus, la variation en température occasionne des changements importants dans sa nature, suggérant que ce paramètre jouera un rôle clé dans la structuration et les réarrangements chimiques à l'interface. En effet, une augmentation des mécanismes d'échange et un déplacement de la zone intermédiaire de composition vers des rapports $H_2S/(H_2O+H_2S)$ plus faibles ont pu être observés à $T_{dep} = 200^\circ C$. Des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer les phénomènes observés. Pour cela, nous avons synthétisé le $Zn(O,S)$ à composition théorique fixe – rapport $H_2S/(H_2S+H_2O) = 9,1\%$ pour nous permettre d'analyser clairement l'évolution des propriétés structurales et électriques sur toute la gamme de température choisie – $120 - 220^\circ C$.

4.3.2. Influence de la température de croissance

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de la température de croissance sur la croissance et les propriétés du $Zn(O,S)$. Le Tableau 4-4 présente les paramètres de croissance des couches minces de $Zn(O,S)$ synthétisées en variant la température de dépôt. Le nombre de cycles de ZnS durant le dépôt de $Zn(O,S)$ est fixé à 9%

Tableau 4-4 Paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S) synthétisées en variant la température de dépôt.

Paramètre	Zn(O,S)-T _{dep}
T _{dep}	120 – 220°C
Précurseurs	DEZ, H ₂ S, H ₂ O
Séquence ALD	ZnO = {DEZ/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = 0,1/4/0,1/4 s} · 10 ZnS = {DEZ/N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/4/0,1/4 s} ZnS% = 9%
Nombre de cycles total	≈ 1000
Substrats	Verre borosilicate, Si (100)

4.3.2.1. Croissance et propriétés des couches minces

La Figure 4.8.a présente l'influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance du Zn(O,S). Entre 120 et 180°C, la vitesse de croissance varie très peu, indiquant que la fenêtre ALD se situe dans cette gamme de température. Cependant, il est possible que la limite (basse) de cette fenêtre se situe à de plus basses températures (T_{dep} < 120°C). La vitesse de croissance moyenne est de 1,76 Å/cycle, puis diminue à partir de 180°C. Ceci pourrait être dû soit à une désorption du Zn(O,S) déjà formé ou à une décomposition du DEZ [235]. La fenêtre ALD des couches minces ZnO-ALD réalisées à partir de DEZ et H₂O est généralement située entre 110 et 170°C [182].

La Figure 4.8.b présente l'influence de la température de dépôt sur la composition du Zn(O,S). À T_{dep} < 180°C, la composition des couches minces reste relativement stable lorsque la température augmente. À T_{dep} > 180°C, les proportions de soufre augmentent de façon significative (+34% entre 180 et 200°C), comme observé lors de la variation du nombre de cycles ZnS dans le Zn(O,S) à T_{dep} = 120 et 200°C (Cf §4.3.1.1). D'autre part, on peut constater que la tendance suivie par le rapport O/(O+S) est similaire à celle de la vitesse de croissance. Cependant, la composition des couches minces de Zn(O,S) n'est pas celle attendue à cause du léger déficit en zinc mesuré. Bien que les écarts observés se trouvent dans la marge d'erreur de la mesure par EDX, ils pourraient également s'expliquer par la présence d'hydrogène sous la forme de groupes hydroxyle (OH⁻), thio hydroxyle (SH⁻) [82] ou de carbone dans les couches [263][304].

Nous avons vu dans la section précédente que la croissance du Zn(O,S) se faisait par mécanismes d'échange entre l'oxygène contenu dans le ZnO et le H₂S. Ici, nous voyons clairement un effet de la température sur ces mécanismes d'échange puisque la composition des couches varie. L'influence de la température sur les réactions d'échange a déjà été étudiée dans la littérature. Bakke *et al* ont étudié les mécanismes de sulfurisation lors de la synthèse de Zn(O,S) avec du dimethylzinc (DMZ), de l'eau et du H₂S [267]. Pour cela, ils ont analysé l'influence de la température de recuit sous atmosphère H₂S sur la microstructure surfacique du ZnO et ont montré que des quantités significatives de soufre peuvent y être insérées à haute

température. En revanche, en diminuant la température de croissance, ces mécanismes d'échange sont fortement ralentis, indiquant leur dépendance à la température.

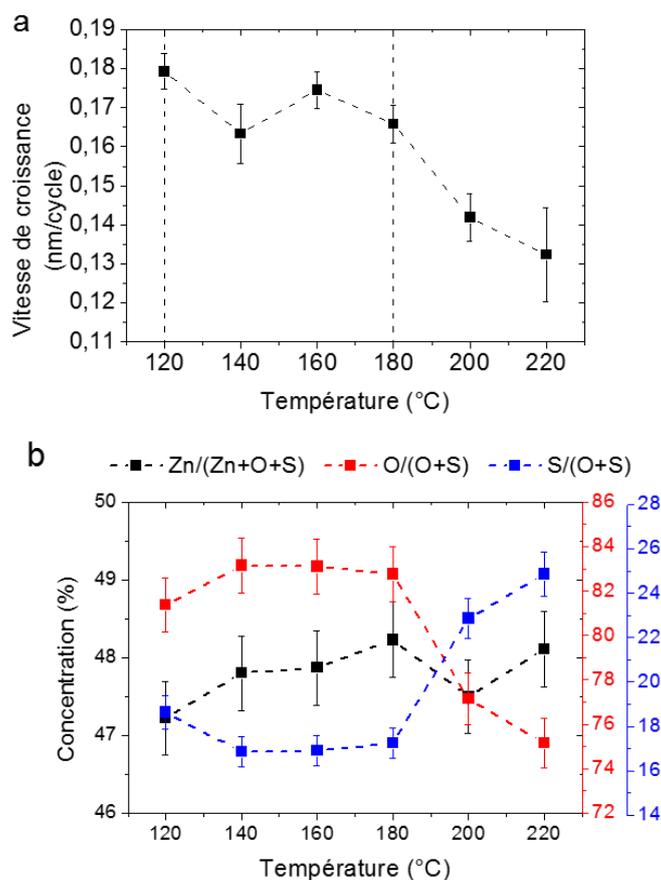


Figure 4.8 Influence de la température de dépôt sur a) la vitesse de croissance et b) la composition des couches minces de Zn(O,S).

Dans le cas de matériaux mixtes, la vitesse de croissance peut être modifiée à mesure que la concentration de soufre dans la couche mince change [293]. Ainsi, si l'on considère la croissance d'un matériau $A_x(B_y,C_z)$ via des mécanismes surfaciques d'échange, la vitesse de croissance devrait diminuer à mesure que la concentration de C dans la couche augmente puis augmenter lorsque le matériau AC devient majoritaire. En effet, la réactivité de surface du matériau AB devrait varier significativement sur une surface AC. Par conséquent, la diminution de la vitesse de croissance observée à partir de 180°C peut également s'expliquer par l'augmentation de la concentration de soufre.

La Figure 4.9 présente les diffractogrammes des couches minces de Zn(O,S) synthétisées à différentes températures de dépôt. La présence des pics de diffraction associés aux plans (100), (002) et (101) sur l'ensemble de la gamme de température indique que le ZnO présente une structure hexagonale wurtzite dans les conditions de croissance explorées. Cependant, notons que leurs largeurs à mi-hauteur ainsi que leurs intensités varient avec la température de croissance. En effet, de 120 à 160°C, l'orientation du ZnO se fait

majoritairement suivant le plan (100), ce qui suggère que l'axe c des grains est parallèle à la surface du substrat et que par conséquent, ils sont orientés suivant l'axe a. Pour $T_{\text{dep}} > 180^{\circ}\text{C}$, les grains sont majoritairement orientés suivant le plan de diffraction (002). Dans ce cas, l'axe c est orienté perpendiculairement à la surface du substrat.

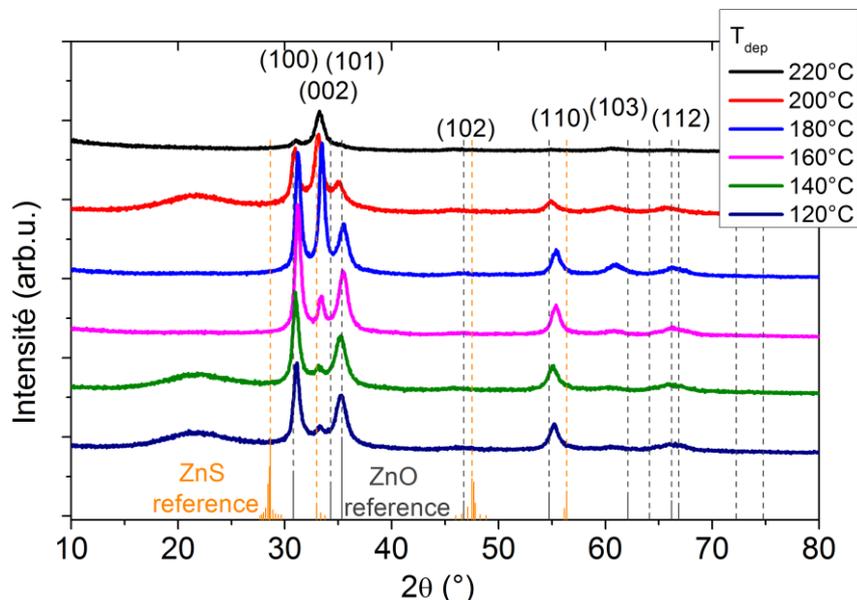


Figure 4.9 Influence de la température de dépôt sur la structure cristalline - diffractogrammes GIXRD des couches minces de Zn(O,S). Les références ZnO et ZnS proviennent des fichiers JCPDS 01-079-0205 et 01-089-2182.

Le Tableau 4-5 présente un récapitulatif des propriétés structurales du Zn(O,S) lorsque sa température de dépôt varie. L'analyse de la taille des domaines de cohérence, montre que celle-ci augmente puis diminue, en passant par une valeur maximale entre 160 et 180°C. Cela signifie que le Zn(O,S) est plus cristallisé dans cette gamme de température. Les mêmes observations peuvent être faites à partir des tailles de grain calculées pour les plans de diffraction (110), (103) et (112). En dehors de cette gamme de températures, les domaines de cohérence sont de plus petite taille.

Tableau 4-5 Orientation et taille des grains déterminée pour les plans de diffraction (100), (002) et (101) à partir de la formule de Debye-Scherrer.

Température de dépôt (°C)	Orientation	Taille des domaines de cohérence (nm)		
		(100)	(002)	(101)
120	(100) dominant	15,6	9,3	9,5
140	(100) dominant	14,8	7,2	8,8
160	(100) dominant	17,1	15,7	10,4
180	(002) dominant	17,1	17,8	10,3
200	(002) dominant	14	12,1	8,6
220	(002) dominant	12,5	10,8	8,7

La structure cristalline des couches minces à base de ZnO synthétisées par ALD subit généralement des variations importantes avec (1) les paramètres de dépôt telles que la

température de croissance, la durée des étapes de pulse ou de purge [305][306], (2) le choix des précurseurs [183][307], (3) l'épaisseur de la couche déposée et (4) le dopage extrinsèque [308]. Par conséquent, la concentration de soufre et la température de croissance pourraient aussi bien l'une que l'autre être à l'origine des changements structuraux du Zn(O,S). Bien qu'il ne soit pas possible de discriminer leurs effets respectifs, il est clair qu'entre 120 et 180°C, seule la température joue un rôle sur la microstructure puisque la composition est quasi constante. À partir de 200°C, les changements observés sont dus à l'augmentation du taux de soufre dans le Zn(O,S) et indirectement à l'élévation de la température.

Les couches minces de ZnO dopées extrinsèquement peuvent subir des modifications structurales importantes lorsque la température de croissance varie [308][309]. Dans notre cas, les couches minces de Zn(O,S) synthétisées entre 160 et 180°C semblent présenter des particularités structurales nombreuses. En effet, en plus des tailles de grain élevées et du changement d'orientation observé, celles-ci ont les mailles élémentaires les plus proches de la référence ZnO (non montré). En soit, cela ne présente pas d'intérêt particulier si l'on considère l'interface CIGS/Zn(O,S). Seulement, le Zn(O,S) pourrait faciliter la nucléation de la couche de ZnO intrinsèque et diminuer les désaccords structuraux à l'interface couche tampon/couche fenêtre.

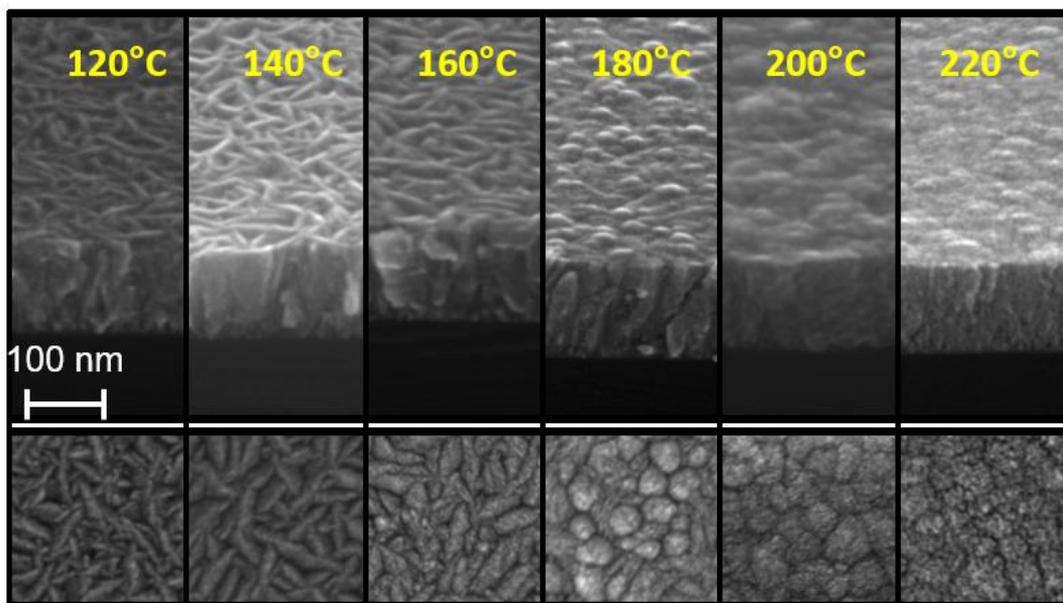


Figure 4.10 Influence de la température de dépôt sur la morphologie du Zn(O,S) : images MEB vue de dessus et en section des couches minces de Zn(O,S).

La Figure 4.10 présente les images MEB vue de dessus et en section des couches minces de Zn(O,S) synthétisées à différentes températures de dépôt. Pour $T_{\text{dep}} < 180^\circ\text{C}$, les grains ont une structure plate et ont la forme de grains de riz. Ils paraissent moins distincts à $T_{\text{dep}} = 160^\circ\text{C}$, mais leur structure reste similaire. À $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$, de nombreux changements peuvent être observés sur la morphologie de ces grains. En effet, ces derniers semblent présenter une structure colonnaire en volume, alors qu'en surface ils forment des sortes d'agrégats de forme arrondie. En augmentant la température de croissance, leurs limites semblent de plus en plus

difficiles à discerner (Ex : $T_{\text{dep}} = 220^{\circ}\text{C}$). Le changement de morphologie observé est en adéquation avec les variations de structure identifiées précédemment. En effet, les grains sont plus gros à 160 et 180°C, et le changement d'orientation cristalline que nous avons observé correspond à la modification de la morphologie.

La Figure 4.11 présente l'influence de la température de dépôt sur les propriétés électriques – concentration de porteurs, mobilité et résistivité - des couches minces de Zn(O,S). À partir de $T_{\text{dep}} = 120^{\circ}\text{C}$, la concentration de porteurs augmente et atteint sa valeur maximale – $9,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à $T_{\text{dep}} = 180^{\circ}\text{C}$. Parallèlement, la mobilité et la résistivité des couches minces diminuent respectivement jusqu'à $T_{\text{dep}} = 140^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{dep}} = 160^{\circ}\text{C}$. Entre 140 et 200°C, la concentration de porteurs et la mobilité varient peu. La résistivité, quant à elle, semble constante dans la gamme restreinte de température 160 - 180°C. Pour $T_{\text{dep}} > 180^{\circ}\text{C}$, la concentration de porteurs diminue, alors que la mobilité et la résistivité augmentent.

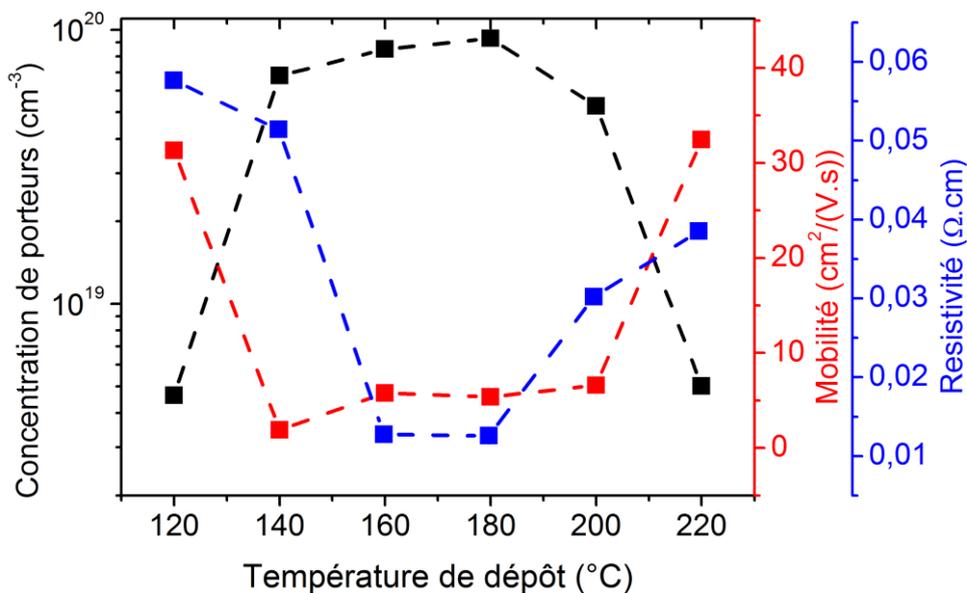


Figure 4.11 Influence de la température de dépôt sur la concentration de porteurs, la mobilité et la résistivité des couches minces de Zn(O,S).

Les propriétés électriques des couches minces à base de ZnO peuvent être grandement affectées par leur niveau de dopage ou encore des paramètres de dépôt telle que la température de croissance [268][182][308][310]. Ces modifications sont essentiellement dues à la nature et la concentration des défauts dans la structure du matériau. Les principaux défauts répertoriés pour le ZnO sont dus à la présence de lacunes d'oxygène, de zinc aux interstices ou d'impuretés. À partir de l'analyse de la Figure 4.11, il apparaît que la zone 160 – 180°C présente des propriétés particulières. L'analyse sera donc conduite considérant les trois régions suivantes : (1) les faibles températures : 120 - 160°C ; (2) les températures intermédiaires : 160 - 180°C ; et (3) les hautes températures : 180 – 220°C.

Aux faibles températures ($T_{\text{dep}} = 120\text{-}160^\circ\text{C}$), l'augmentation du dopage de type n peut s'expliquer par une augmentation des lacunes d'oxygène dans les couches minces. Kim *et al* ont démontré qu'il existait une bonne corrélation entre la forte concentration de porteurs de type n et l'augmentation des défauts de type donneur [183]. La tendance contraire observée pour la mobilité et la résistivité est probablement due à l'augmentation de la diffusion des impuretés ionisées proportionnellement à la concentration de porteurs [308]. Dans les matériaux semi-conducteurs, ce phénomène va dépendre de la capacité qu'ont les atomes de type impureté à se déplacer à travers les sites interstitiels du réseau cristallin du matériau hôte. Si l'on s'en tient à la première loi de Fick, le flux d'impureté (nombre d'atomes traversant une unité de surface par unité de temps) est proportionnel en valeur absolue au gradient de concentration de l'impureté i.e. la diffusion des impuretés à lieu dans des zones de fortes concentrations. Evidemment, la mobilité est fortement limitée par ce phénomène puisqu'il en découle des collisions inélastiques en grand nombre avec des temps de relaxation inversement proportionnels à la vitesse des porteurs de charge [311].

Aux températures intermédiaires ($T_{\text{dep}} = 160\text{-}180^\circ\text{C}$), les propriétés électriques sont quasi-constantes. La concentration des porteurs de charge atteint son maximum de $9,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, et la résistivité son minimum ($1,3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). Dans cette zone de température, on peut supposer que la structure cristalline des couches minces fournit des conditions favorables permettant de stabiliser et améliorer les propriétés électriques, en plus des phénomènes décrits précédemment. Notons par ailleurs que généralement, la concentration de porteurs des couches minces de Zn(O,S) évolue dans la gamme $10^{15} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, suivant la température de dépôt et la composition [263][268][304]. Par exemple, Park *et al* ont mesuré des concentrations de porteurs allant jusqu'à 10^{19} cm^{-3} pour des couches minces de Zn(O,S) synthétisées à 120°C [268]. Sanders *et Kitai* ont également mesuré des valeurs similaires à $T_{\text{dep}} = 300^\circ\text{C}$ [263]. Concernant les résistivités des couches minces Zn(O,S)-ALD, elles évoluent généralement entre celle du ZnO ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) et des valeurs parfois très élevées ($\geq 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) [263][268][275][304].

Aux hautes températures ($T_{\text{dep}} = 180\text{-}220^\circ\text{C}$), la diminution de la concentration de porteurs peut s'expliquer par le fort taux de soufre dans les couches minces. En effet, dans ces conditions, nous supposons que les lacunes d'oxygène sont remplacées par les atomes de soufre, ce qui réduit la concentration des défauts de type donneur et par là-même le dopage de type n du Zn(O,S). L'augmentation de la résistivité et de la mobilité font suite à ces réarrangements structuraux. Cependant, la diminution significative de l'épaisseur peut également être à l'origine de cette augmentation de la résistivité, comme cela est souvent observé pour les couches de ZnO [182].

La Figure 4.12.a présente l'influence de la température de croissance sur les spectres de transmission des couches minces de Zn(O,S). Les valeurs indiquées sont des moyennes calculées entre 500 et 2500 nm. En effet, les phénomènes d'interférences qui ont lieu lorsque le faisceau traverse la couche sont à l'origine d'oscillations. Le nombre de ces oscillations va dépendre de l'épaisseur de la couche déposée i.e. plus elle sera importante et plus il y aura d'oscillations. Globalement, la transmission moyenne est de 80%.

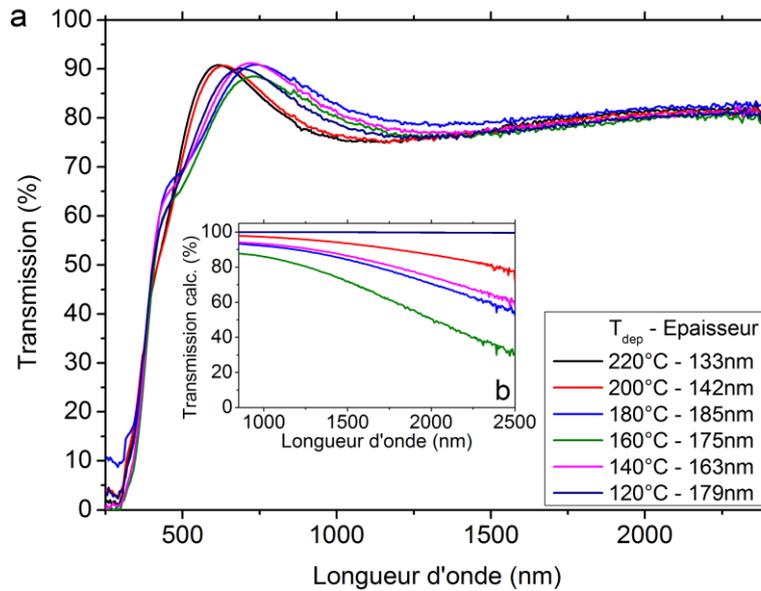


Figure 4.12 a) Influence de la température de dépôt sur la transmission des couches minces de Zn(O,S). b) Transmission théorique calculée du Zn(O,S) dans la région infrarouge.

Dans la région proche du gap optique ($250 < \lambda < 350$ nm), de faibles variations sont observées. Un léger déplacement du front d'absorption vers les faibles longueurs d'onde a lieu lorsque le taux de soufre augmente. Dans l'infrarouge ($\lambda > 800$ nm), la transmission varie également très peu. Des différences plus significatives étaient attendues à cause des variations de propriétés électriques. En effet, à 120 et 200°C, le Zn(O,S) présente une mobilité plus importante ($31 - 32 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$) que celle mesurée aux autres températures ($2 - 7 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$). Or, la mobilité et la concentration de porteurs de charge influencent la transmission dans la région infrarouge [312][313]. La Figure 4.12.b présente les valeurs de transmittance calculées dans l'infrarouge ($850 < \lambda < 2500$ nm) pour les couches minces de Zn(O,S). Ces valeurs de transmittance ont été déterminées en prenant en compte le coefficient d'absorption dû aux porteurs libres - $\alpha_{\text{théorique}}$, suivant la relation suivante [314][315] :

$$\alpha_{\text{théorique}} = \frac{\lambda^2 e^3 N_{\text{Hall}}}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n m^2 \mu_{\text{Hall}}} \quad (4.23)$$

Où N_{Hall} est la concentration de porteurs libres, μ_{Hall} la mobilité, n l'indice de réfraction, m la masse effective, ϵ_0 la permittivité dans le vide, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde. N_{Hall} et μ_{Hall} sont des valeurs déterminées à partir des mesures par effet Hall sur les couches minces de Zn(O,S), $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$, $m = 0,28 \cdot m_0$ avec $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$ et $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Les indices de réfractifs ont été estimés à partir des mesures de spectrophométrie, basé sur la méthode présentée ici [316]. Dans l'infrarouge, les transmittances calculées pour les couches de Zn(O,S) synthétisées entre 140 et 200°C montrent une forte diminution, tandis que celles synthétisées à $T_{\text{dep}} = 120$ et 220°C ne présentent aucune fluctuation. Ainsi, il existe une différence entre les propriétés optiques mesurées et les propriétés optiques déterminées à partir des mesures électriques. Ces écarts peuvent s'expliquer par les variations structurales. En effet, dans les couches minces polycristallines, comme le

courant passe à travers les cristallites, la présence de joints de grain ou de défauts dans la structure influence les propriétés électriques [312]. Dans notre cas, comme de nombreuses variations structurales ont été constatées sous l'effet de la température, un tel phénomène ne peut être exclu. Par ailleurs, il est important de noter que les faibles épaisseurs (< 200 nm) des couches minces étudiées pourraient également expliquer les faibles variations optiques. Nakashima *et al* ont effectué la synthèse de Zn(O,S) par le même procédé et n'observent pas d'atténuation de la transmission des couches minces à cause des porteurs libres [264]. Il s'agit peut-être d'une spécificité du procédé ALD lui-même. En réitérant les mesures électriques plusieurs mois après la synthèse, nous avons observé une dégradation des propriétés, excepté pour les couches minces de Zn(O,S) synthétisées à 160 et 180°C.

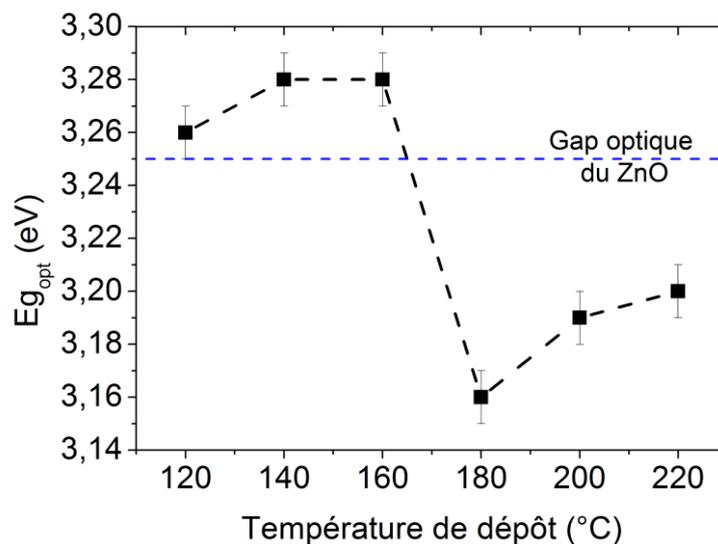


Figure 4.13 Influence de la température de dépôt sur le gap optique des couches minces de Zn(O,S).

La Figure 4.13 présente l'influence de la température de dépôt sur les valeurs de gap optique des couches minces de Zn(O,S). Pour $T_{\text{dep}} < 160^\circ\text{C}$, le gap optique subit de faibles fluctuations autour de 3,27 eV, ce qui est supérieur à la valeur reportée pour le ZnO de référence [182]. Entre 160 et 180°C, le gap optique chute puis augmente de nouveau pour $T_{\text{dep}} > 180^\circ\text{C}$. L'influence de la température sur le gap optique du ZnO et plus généralement des semi-conducteurs à bande interdite de transition directe a déjà été étudiée [317][318]. Il a été montré que l'augmentation de la température pouvait entraîner une diminution du gap optique à cause de deux phénomènes. Le premier est la dilation thermique de la maille élémentaire dans le réseau cristallin du semi-conducteur considéré. Ceci a pour conséquence de modifier les positions relatives des bandes de conduction et de valence. Le second phénomène à l'origine des variations du gap optique est la renormalisation directe (généralisation à haute densité des liaisons excitoniques) des bandes d'énergie, elle-même due à la dépendance en température des interactions électrons-excitons.

Ici, les valeurs les plus élevées sont obtenues à $T_{\text{dep}} < 180^\circ\text{C}$, tandis que les valeurs les plus faibles de gap optique sont mesurées à $T_{\text{dep}} > 180^\circ\text{C}$. Les premières correspondent aux couches minces ayant une orientation cristalline suivant l'axe a, tandis que les secondes à

celles ayant une orientation suivant l'axe c. Notons néanmoins que les valeurs mesurées évoluent dans une gamme de gaps optiques très restreinte.

4.3.3. Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence de la température de dépôt sur la croissance et les propriétés des couches minces de Zn(O,S) à composition théorique constante – rapport $H_2S/(H_2S+H_2O) = 9,1\%$. Nous avons mis en évidence l'existence d'une zone de température, située entre 160 et 180°C, dans laquelle les propriétés structurales, électriques et optiques étaient différentes. Dans cette fenêtre de température, la vitesse de croissance et la composition sont relativement constantes. L'analyse de la composition a confirmé les hypothèses formulées dans la première partie de l'étude. En effet, à partir de 180°C, la concentration de soufre dans le Zn(O,S) augmente de façon significative, indiquant que les mécanismes d'échange entre le H_2S et le ZnO sont favorisés. Par ailleurs, l'analyse structurale montre que les échantillons conservent la structure hexagonale wurtzite du ZnO, bien qu'il y ait une évolution de l'orientation cristalline entre 160 et 180°C de l'axe a vers l'axe c. Dans la même gamme de températures, le Zn(O,S) est également mieux cristallisé et les tailles des grains sont plus élevées. De plus, les propriétés électriques y sont très bonnes, avec de fortes concentrations de porteurs de charge ($> 9,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et de faibles résistivités ($1,3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$), bien que la mobilité ait une valeur minimale de $2 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Ces propriétés électriques n'ont pas pu être corrélées aux propriétés optiques, notamment à la transmission dans l'infrarouge, dû à la polycristallinité des couches minces. Cependant, le gap optique reste à des valeurs standards ($3,15 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV} - 3,3 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$), bien qu'une forte diminution ait été observée entre 160 et 180°C.

À notre connaissance, l'influence de la température de dépôt sur la croissance et les propriétés du Zn(O,S) n'avait jamais été reportée dans la littérature. Cette étude montre l'importance de ce paramètre pour la croissance et les propriétés du matériau. En effet, non seulement il permet de faire varier les propriétés du Zn(O,S), mais il devrait permettre de modifier la réactivité des gaz vis-à-vis des couches sous-jacentes. Dans le Chapitre V, nous y reviendrons et nous verrons notamment les fortes corrélations qui existent entre les propriétés du Zn(O,S) et les performances de cellule.

4.4. Synthèse de Zn(O,S) par ALD activé par plasma

4.4.1. Introduction

Il existe de nombreuses études portant sur la synthèse de ZnO par PEALD [183][184][185][186][187][188][189][190]. Avant d'étudier le Zn(O,S) il a fallu comprendre et déterminer quelles étaient les caractéristiques et les propriétés du binaire de ZnO. Ces travaux ont débuté lors du stage de Master 2 que j'ai effectué au sein du laboratoire en 2012. Par la suite, des optimisations ont été nécessaires (Cf Chapitre II) afin de trouver un compromis entre

la consommation de précurseurs et la puissance plasma. L'étude du ZnO ainsi que des ajustements de procédé qui lui sont relatifs seront présentés dans la prochaine section (Cf §4.4.1). L'objectif étant de répondre aux problématiques suivantes : (1) optimisation de la vitesse de croissance en regard des mécanismes de saturation, (2) réduction de la consommation de diethylzinc (DEZ) et (3) de la puissance plasma. Le point 3 concerne essentiellement le contrôle de la réactivité à la surface du matériau sous-jacent lors du dépôt des couches minces de ZnO et Zn(O,S). Dès lors, il sera possible de mener une étude approfondie sur le ternaire de Zn(O,S) afin de comprendre les mécanismes liés à la croissance d'oxysulfure de zinc par PEALD.

4.4.1. Synthèse de couches minces de ZnO par PEALD

4.4.1.1. Conditions expérimentales

Dans la première partie de cette section, nous allons étudier l'optimisation du procédé de synthèse du ZnO par PEALD. La synthèse du matériau s'effectue avec du diethylzinc et un plasma Ar/O₂, respectivement utilisés comme précurseurs de zinc et d'oxygène. La température de dépôt est fixée à 160°C, tandis que la puissance plasma est à 1000 W. Dans cette étude, le flux d'azote dans la ligne de DEZ est de 1100 sccm et dans toutes les autres lignes de 100 sccm. Dans la ligne du plasma, le flux d'argon est de 200 sccm. Les séquences ALD sont résumées dans le Tableau 4-6. Les temps d'exposition plasma indiqués comprennent le temps d'initiation du plasma. Celui-ci est incompressible et égal à 1,5 s.

Tableau 4-6 Séquences d'optimisation du programme ALD du ZnO.

1000*DEZ/N ₂ /O ₂ plasma/N ₂ = a/b/c/d s			
T _{pulse} DEZ	T _{purge} DEZ	T _{pulse} O ₂ plasma	T _{purge} O ₂ plasma
a = {0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2}	b = 1	c = 4	d = 1
a = 2	b = {1 ; 2 ; 3}	c = 4	d = 1
a = 0,1	b = 1	c = {4 ; 6 ; 8}	d = 1
a = 2	b = 1	c = 4	b = {1 ; 2 ; 3}

La Figure 4.14 présente un schéma du découpage effectué pour l'analyse de l'épaisseur des échantillons de ZnO synthétisés par PEALD. Dans cette étude, le ZnO a été déposé sur du verre borosilicate de dimension 10x10 cm². Les différentes zones seront utilisées comme repère pour la prochaine section. Dans chacune d'entre elle, 4 à 5 mesures ont été effectuées pour déterminer l'épaisseur. L'analyse sur une telle surface a pour but de nous permettre de déterminer les éventuelles inhomogénéités, et auquel cas de pouvoir rectifier le procédé. En effet, rappelons que suite à l'ajout du module plasma, une augmentation significative du flux a été nécessaire dans la ligne de DEZ (Cf § Chapitre 2). Les inhomogénéités peuvent être particulièrement critiques pour les procédés de dépôt nécessitant à la fois du DEZ et le plasma car la répartition des flux n'est pas équilibrée dans la chambre de réaction.

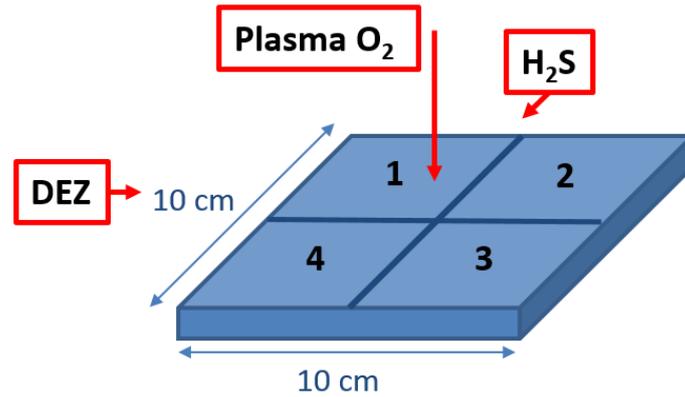


Figure 4.14 Schéma du découpage effectué pour l'analyse des échantillons de ZnO déposés par PEALD. Les positions des sources et la direction des flux des précurseurs sont indiquées en rouge.

4.4.1.2. Croissance de couches minces de ZnO par PEALD

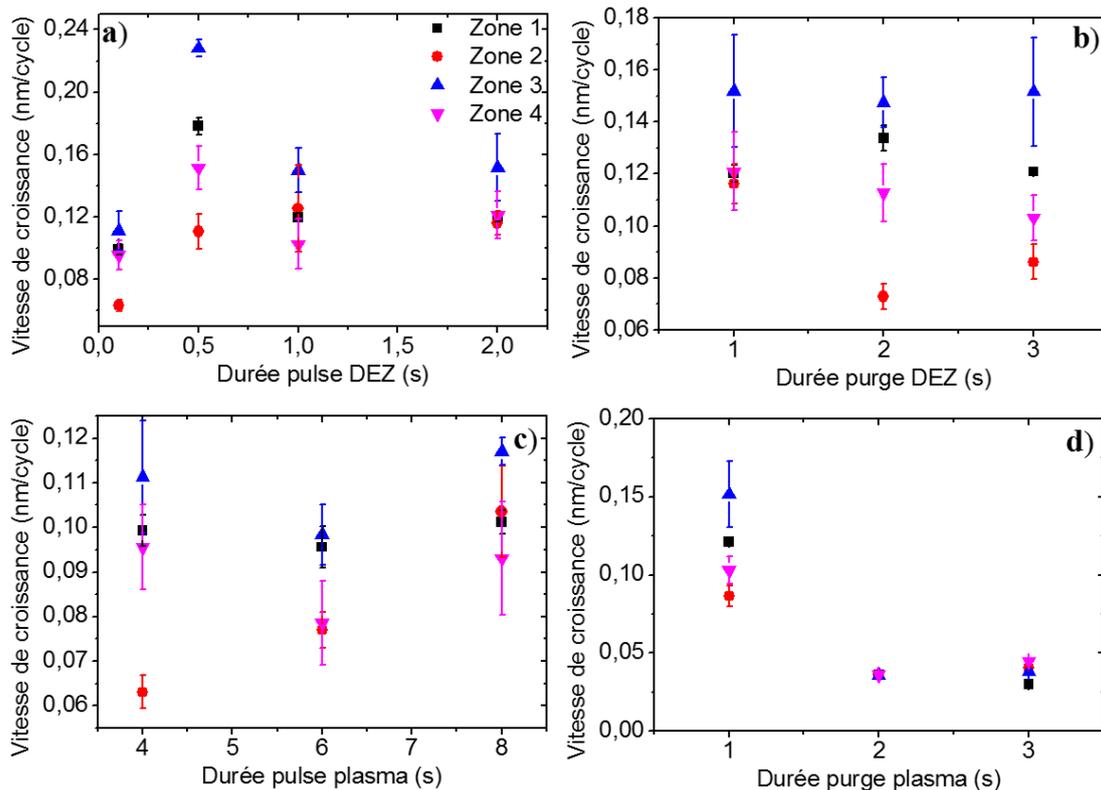


Figure 4.15 Influence des durées a) de pulse DEZ, b) de purge DEZ, c) de pulse plasma O_2 , et de purge plasma O_2 sur la vitesse de croissance du ZnO-PEALD et leur homogénéité (Zones 1 à 4 définies en Figure 4.14).

Les Figure 4.15.a et Figure 4.15.b présentent respectivement l'influence des durées de pulse et de purge du DEZ sur la vitesse de croissance du ZnO-PEALD. À partir de la Figure 4.15.a, on voit que la vitesse de croissance est très élevée dans la zone 3 des échantillons, puis

diminue plus ou moins suivant les durées de pulse considérées. Dans les autres zones, les vitesses de croissance augmentent entre 0,1 et 0,5 s de temps de pulse. Cependant, lorsque la durée de pulse du DEZ est de 0,5 s, l'épaisseur déposée est particulièrement inhomogène et les vitesses de croissance sont plus élevées – jusqu'à 2,3 Å/cycle. Augmenter le temps de pulse permet essentiellement d'améliorer l'homogénéité. Les vitesses de croissance moyennes diminuent à 1,4 Å/cycle. En variant la durée de purge après le pulse de DEZ, il apparaît que ce paramètre n'a pas beaucoup d'effet sur la vitesse de croissance. En revanche, les inhomogénéités augmentent avec la durée de purge. Par conséquent, les faibles temps de purge permettent un gain en temps et en homogénéité. Dans la littérature, les vitesses de croissance du ZnO-PEALD varient entre 0,5 et 3 Å/cycle [187][189]. Elles sont donc très dispersées et dépendent essentiellement de la configuration - type de réacteur, type de plasma, etc. Par exemple, dans les réacteurs de type « showerhead », les flux stagnants sont connus pour affecter particulièrement les mécanismes de saturation qui se produisent en surface.

Les Figure 4.15.c et Figure 4.15.d présentent respectivement l'influence des durées de pulse et de purge du plasma O₂ sur la vitesse de croissance du ZnO-PEALD. Comme précédemment, les vitesses de croissance les plus élevées sont obtenues dans la zone 3, suivies de celles de la zone 1. Cela indique que le flux gazeux se déplace majoritairement en diagonale de la zone 1 à la zone 3, laissant les zones 2 et 4 dépourvues d'une partie des précurseurs. Ceci est dû notamment au fait que le transport des gaz dans la chambre de réaction est dominé par le flux d'azote élevé (1100 sccm) provenant de la ligne de DEZ. L'analyse de la Figure 4.15.c montre que la vitesse de croissance maximale – 1,2 Å/cycle - est obtenue pour une durée de pulse plasma de 8 s, ce qui est équivalent au ZnO synthétisé avec 4 s de temps de pulse plasma, mais avec moins d'hétérogénéités. Enfin, la Figure 4.15.d montre qu'en augmentant la durée de purge après le plasma Ar/O₂, les vitesses de croissance diminuent significativement, probablement à cause d'une évacuation rapide des espèces provenant du plasma. Parallèlement, l'homogénéité surfacique augmente avec le temps de purge.

L'analyse de ces figures met en évidence le problème d'homogénéité des couches minces déposées, mais également la complexité d'obtenir un mécanisme de type ALD. Aucune des analyses réalisées ne nous permet de conclure sur le procédé à réaliser car lorsque la vitesse de croissance augmente, les hétérogénéités sont nombreuses. Pour la suite de l'étude, nous avons choisi de travailler sur des surfaces de taille inférieure (3x3 cm²) et de placer les échantillons dans la zone 3 du réacteur afin d'optimiser les vitesses de croissance obtenues. La séquence ALD retenue est la suivante : DEZ/N₂/O₂ plasma/N₂ = 0,5/2/4/1 s, car elle permet d'obtenir les vitesses de croissance les plus élevées, bien que le facteur d'homogénéité varie entre 5 et 20% sur 10x10 cm².

4.4.1.3. Influence de la température de croissance

La Figure 4.16.a présente l'influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD. Lorsque la température de dépôt augmente, la vitesse de croissance diminue de 1,2 Å/cycle à 0,42 Å/cycle. Un palier – une fenêtre ALD pourrait exister entre 140 et 160°C. Dans cet intervalle de température, la

vitesse de croissance moyenne est de $0,9 \text{ \AA/cycle}$. La diminution de la vitesse de croissance quand T_{dep} augmente indique soit une désorption des monocouches de ZnO formées ou une décomposition du DEZ.

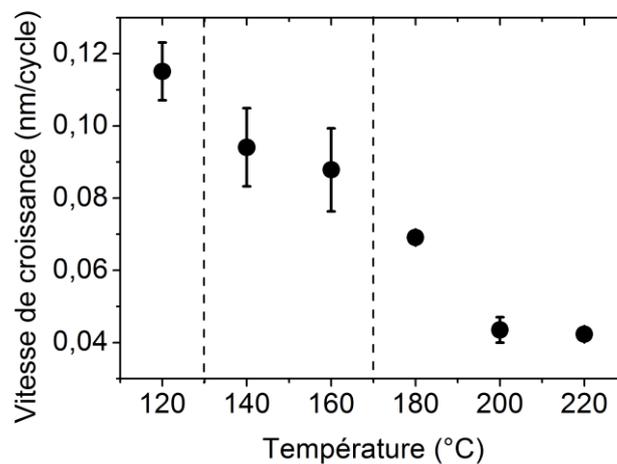


Figure 4.16 Influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD.

Les vitesses de croissance mesurées ici sont nettement inférieures à celles reportées dans la littérature, puisqu'elles sont généralement situées entre $2,3$ et $2,9 \text{ \AA/cycle}$ [183][184][187][191] et rarement en dessous de $1,5 \text{ \AA/cycle}$ [189], bien que les conditions de croissance soient très similaires. Avant le changement de configuration et l'élévation de la pression de la chambre, la vitesse de croissance moyenne du ZnO était de $0,8 \text{ \AA/cycle}$ (Cf Chapitre II). Même avec des conditions de croissance différentes, les vitesses de croissance mesurées restent très proches de celles obtenues ici.

La Figure 4.17 présente l'influence de la température de croissance sur la structure cristalline des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD. Dans les conditions de croissance utilisées ici, le ZnO-PEALD n'est cristallisé que pour des températures de dépôt supérieures à $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$. Pour les échantillons concernés, la présence des pics de diffraction associés aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) indique que le matériau possède une structure hexagonale wurtzite. Les échantillons semblent avoir une orientation cristalline préférentiellement suivant le plan (002), ce qui suggère que l'axe c des grains du ZnO est orienté perpendiculairement à la surface du substrat. De plus, l'intensité des pics observés augmente avec la température, tandis que parallèlement les largeurs à mi-hauteurs diminuent, ce qui indique que la taille des grains augmente avec la température de croissance.

Les couches minces de ZnO synthétisées par PEALD acquièrent généralement leur structure hexagonale wurtzite pour des températures de dépôt situées autour de 100°C (Cf Chapitre II) [183][184], voire à température ambiante dans certains cas [187]. Ici, la difficulté à obtenir des dépôts cristallisés vient probablement de la présence d'impuretés dans le matériau. Dans le cas de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, nous avons vu que le mélange gazeux, comportant un excès de radicaux, facilitait l'incorporation d'impuretés dans les couches minces. La présence de ces

impuretés affecte significativement la structure cristalline des couches. Nous y reviendrons de façon plus détaillée dans la section 4.4.2.2 de ce chapitre.

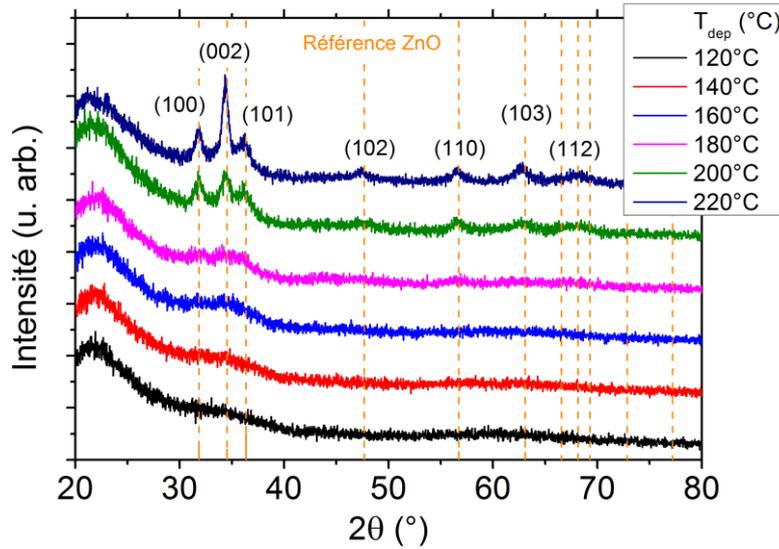


Figure 4.17 Influence de la température de dépôt sur la structure cristalline – diffractogrammes GIXRD des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD.

La Figure 4.18 présente l'influence de la température de croissance sur le gap optique des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD. Pour $T_{\text{dep}} \leq 160^\circ\text{C}$, le gap optique est relativement constant, entre 3,3 et 3,5 eV. À partir de 180°C , le gap optique augmente jusqu'à 3,6 eV à 200°C , puis diminue légèrement à 220°C . Le brusque changement observé entre $T_{\text{dep}} = 160$ et 180°C est vraisemblablement dû aux modifications structurales que subit le matériau. Les couches minces de ZnO les mieux cristallisées sont également celles qui ont les gaps optiques les plus élevés.

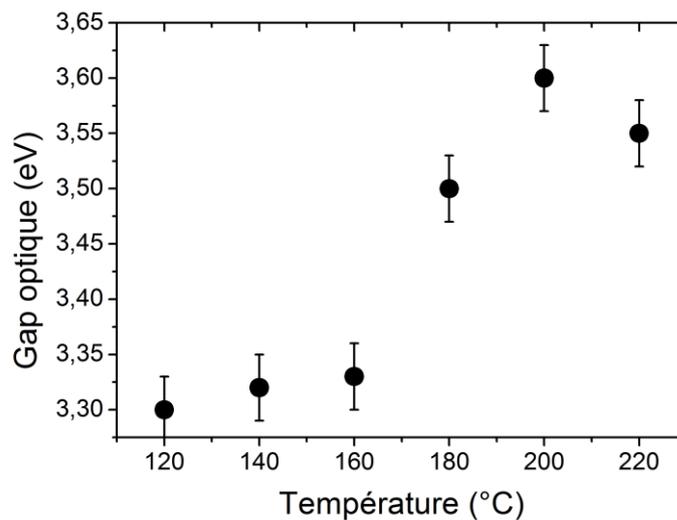


Figure 4.18 Influence de la température de dépôt sur le gap optique des couches minces de ZnO synthétisées par PEALD.

En revanche, les valeurs obtenues sont supérieures à ce qui est généralement rapporté pour du ZnO intrinsèque, même déposé par PEALD [190]. Précisons également que les valeurs de transmission mesurées pour ces couches minces excèdent les 85% dans le visible et jusqu'à l'infrarouge ($400 \leq \lambda \leq 2000$ nm). Le ZnO synthétisé par PEALD est d'ailleurs connu pour ses excellentes propriétés optiques [186]. Deux paramètres de croissance influencent beaucoup la transmission du matériau : la puissance plasma et la température de dépôt. Kwon *et al* montrent qu'en augmentant, ces deux paramètres améliorent la cristallinité des couches de ZnO, ce qui a pour effet d'améliorer leurs propriétés optiques. Ici, bien que les couches soient très peu cristallisées voire amorphes, elles possèdent néanmoins de bonnes propriétés optiques.

Les propriétés électriques du ZnO-PEALD ont également été étudiées. Les mesures par effet Hall n'ont pas été possibles car les échantillons étaient trop résistifs. En revanche, la mesure 4 pointes nous a permis de déterminer des valeurs de résistivités supérieures à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Ces valeurs ne sont pas surprenantes car les couches minces de ZnO synthétisées par PEALD dans des conditions de croissance similaires à celles de notre étude, sont généralement très résistives ($1 \leq \dots \leq 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) [183][187][188][191]. Ces résistances élevées sont expliquées par la présence de défauts profonds, par la quantité de donneurs intrinsèques ou d'impuretés (hydrogène, carbone) dans le ZnO.

4.4.2. Influence du rapport théorique $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma} + \text{H}_2\text{S})$

4.4.2.1. Conditions expérimentales

Dans la première partie de cette section, nous allons explorer l'optimisation du Zn(O,S)-PEALD en variant la composition. La séquence ALD des cycles ZnO a été déterminée à partir de l'étude réalisée en 4.4.1.2 et celles des cycles ZnS reste identique à la séquence utilisée lors de la synthèse du Zn(O,S)-ALD. La puissance plasma a été augmentée à 1400 W (en comparaison du ZnO-PEALD) afin de permettre l'initiation du plasma. Les flux ont été réajustés pour assurer l'homogénéité de dépôt sur une surface de $5 \times 5 \text{cm}^2$.

Tableau 4-7 Paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S)-PEALD synthétisées en variant nombre de cycles ZnS.

Paramètre	Zn(O,S)-%
T_{dep}	120 et 180°C
Précurseurs	DEZ, H_2S , O_2
Séquence ALD	$n \cdot \text{ZnO} + \text{ZnS}$
	$\text{ZnO} = \{\text{DEZ}/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,5/2/4/1 \text{ s}\}$
	$\text{ZnS} = \{\text{DEZ}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,1/4/0,1/4 \text{ s}\}$
	Avec $n = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15, 1000 \rightarrow \text{ZnS}\% = \{50; 33; 25; 20; 14,3; 11,1; 9,1; 6,3; 0\}\%$
Nombre de cycles total	≈ 1000
Puissance plasma	1400 W
Substrats	Verre borosilicate, Si (100)

4.4.2.2. Croissance et propriétés des couches minces

La Figure 4.19 présente l'influence du rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ sur la vitesse de croissance des couches minces de $Zn(O,S)$ synthétisées à $T_{dep} = 120$ et $180^\circ C$ par PEALD. À $T_{dep} = 120^\circ C$, les vitesses de croissance évoluent entre $1,2 \text{ \AA/cycle}$ ($Zn(O,S)$ -33%) et $2,5 \text{ \AA/cycle}$ ($Zn(O,S)$ -11,1%). Elles semblent dépendantes du rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$. En effet, trois zones se distinguent nettement : (1) entre 0 et 9,1 % de cycles ZnS , la vitesse de croissance est relativement stable, (2) entre 11,1 et 33% de cycles ZnS , la vitesse de croissance diminue progressivement et (3) entre 33 et 50% de cycles ZnS , celle-ci semble augmenter.

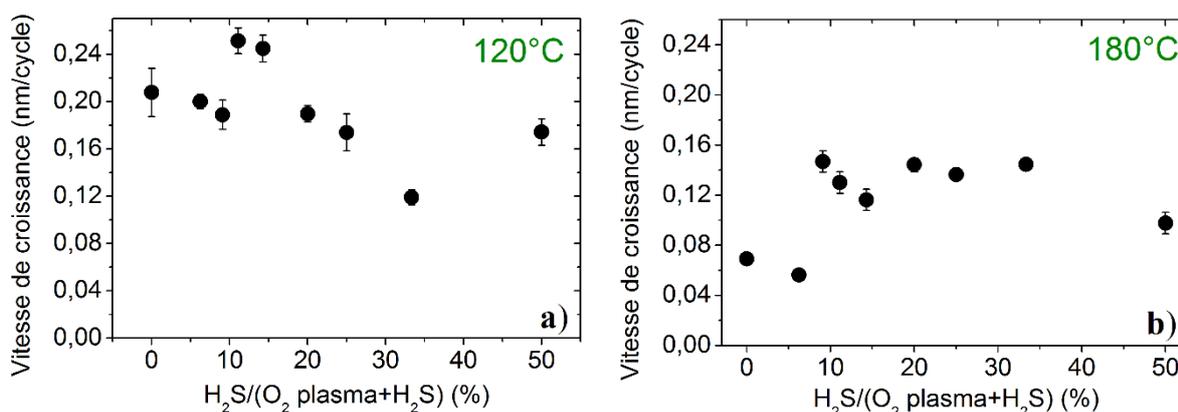


Figure 4.19 Influence du rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ sur la vitesse de croissance des couches minces de $Zn(O,S)$ -PEALD à $T_{dep} = 120$ et $180^\circ C$.

Généralement, en ALD, lorsque le taux de soufre du $Zn(O,S)$ augmente, la vitesse de croissance diminue puis augmente de nouveau dès lors que le rapport S/Zn est supérieur à 0,5 [267][275]. Ici, une telle tendance ne semble pas exister et c'est également le cas à $T_{dep} = 180^\circ C$, où les vitesses de croissance sont inférieures à celles mesurées à $120^\circ C$ (Cf Figure 4.16). Entre 9,1 et 33% de cycles ZnS , la vitesse de croissance est relativement constante. Elle évolue sur une gamme de valeurs restreinte - entre $1,2 \text{ \AA/cycle}$ et $1,6 \text{ \AA/cycle}$. Une baisse est cependant observée pour les rapports ($H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$) situés hors de cette zone.

La vitesse de croissance des ternaires étant très dépendante de leur composition, il convient d'étudier cette dernière pour mieux comprendre les évolutions observées. La Figure 4.20 présente l'influence du rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ sur la composition des couches minces de $Zn(O,S)$ synthétisées par PEALD, à $T_{dep} = 120$ et $180^\circ C$. La tendance globale observée est la même pour les deux températures de dépôt étudiées. En effet, la gamme complète de composition est accessible. Entre 0% et 50% de cycles ZnS , la concentration de soufre varie entre 0 et 38% à $T_{dep} = 120^\circ C$, et entre 0 et 45% à $T_{dep} = 180^\circ C$. Par ailleurs, le taux de soufre augmente rapidement i.e. pour un rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S) = 6,3\%$, il est de $\approx 16\%$ à $T_{dep} = 120^\circ C$. Ceci suggère l'existence de mécanismes d'échange entre le ZnO et les radicaux d'oxygène et le H_2S présents en phase vapeur.

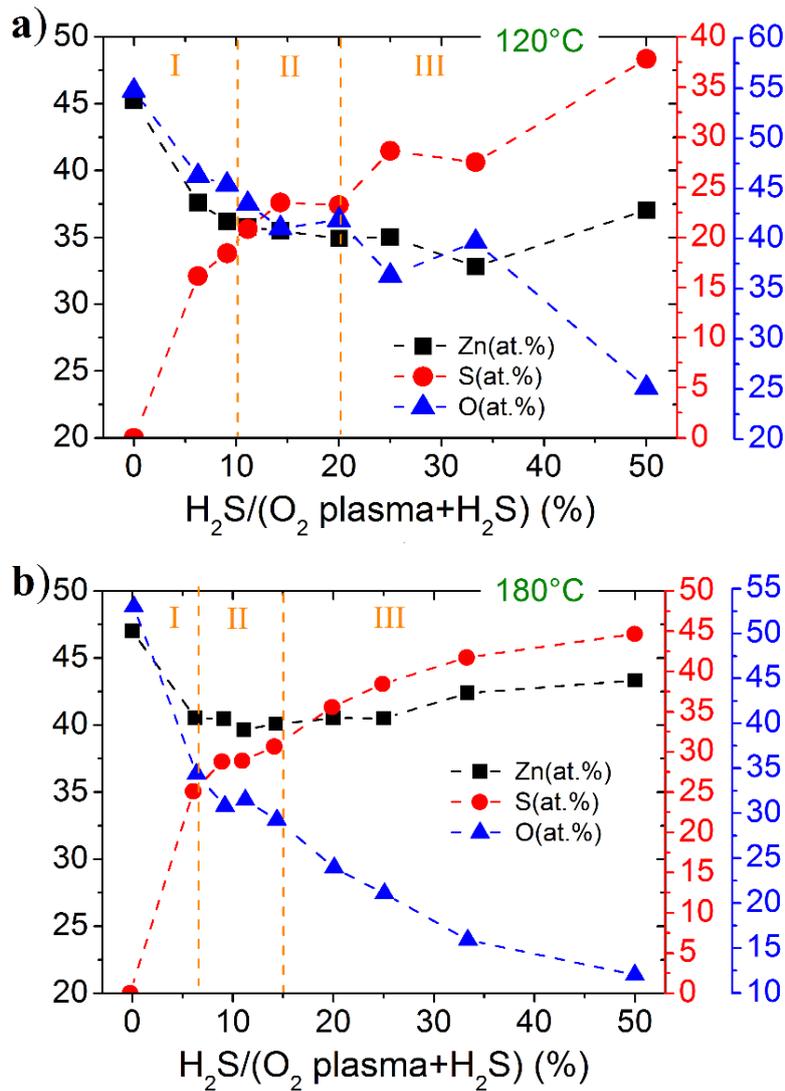


Figure 4.20 Influence du rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma} + H_2S)$ sur la composition des couches minces de Zn(O,S) PEALD à $T_{\text{dep}} = 120$ et 180°C . Les zones I, II, III se distinguent par leur mode de croissance.

Trois modes de croissance sont observés sur la gamme de composition étudiée. Dans le premier mode de croissance, de nombreuses contraintes s'exercent sur le ZnO. Les mécanismes d'échange entre la couche et le plasma Ar/O₂ restent prépondérants par rapport à ceux entre la couche et le H₂S. Le second mode de croissance se produit à composition intermédiaire. Celui-ci se caractérise par un équilibre entre les mécanismes d'échange couche/plasma Ar/O₂ et couche/H₂S. Enfin, dans le dernier mode de croissance, la sulfuration de la couche est le mécanisme dominant, ce qui se traduit par une intensification des échanges couche/H₂S.

D'autre part, notons qu'il y a un déficit de zinc très important dans les couches, puisque la concentration de cet élément n'excède jamais les 45%. Elle suit une courbe parabolique dont le minimum est situé en zone de composition intermédiaire, comme ce qui a été observé pour le Zn(O,S)-ALD (Cf Figure 4.4). Cependant, la concentration de zinc est particulièrement faible ici. Le déficit de cation a été relaté pour les couches minces d'Al₂O₃ synthétisées par PEALD, parallèlement à un excès d'oxygène [319]. Cela semble se produire essentiellement

quand le temps d'exposition du plasma d'oxygène est trop court (≤ 4 s) pour permettre la désorption des groupes hydroxyles et carbonés présents en surface. Une autre étude présente des résultats plus contrastés [189]. Dans celle-ci, les auteurs expliquent que bien que l'excès d'oxygène soit observé pour des temps de pulse plasma courts, il y a une stabilisation de la concentration au-delà de 6 s. L'excès d'anion mesuré dans notre étude pourrait donc s'expliquer par les faibles temps d'exposition du plasma utilisés (Pour rappel : 4 s dont 1,5 s pour l'initiation du plasma).

L'effet de la température est important sur la composition du Zn(O,S)-PEALD. À $T_{\text{dep}} = 120^\circ\text{C}$ et 180°C , la concentration de soufre excède celle d'oxygène pour un rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma} + \text{H}_2\text{S})$ respectivement situé entre 33 et 50% et entre 11,1 et 14,3%. L'augmentation de la température de croissance renforce les mécanismes d'échange surfaciques entre l'oxygène contenu dans le ZnO et le H_2S , accélérant la sulfuration. Ce phénomène avait déjà été observé pour le Zn(O,S) synthétisé par ALD (Cf §4.3.2). Cependant, ici, l'écart entre les zones intermédiaires de composition est très prononcé suivant la température, suggérant qu'elle affecte de façon significative la croissance du Zn(O,S) (cinétique, espèces).

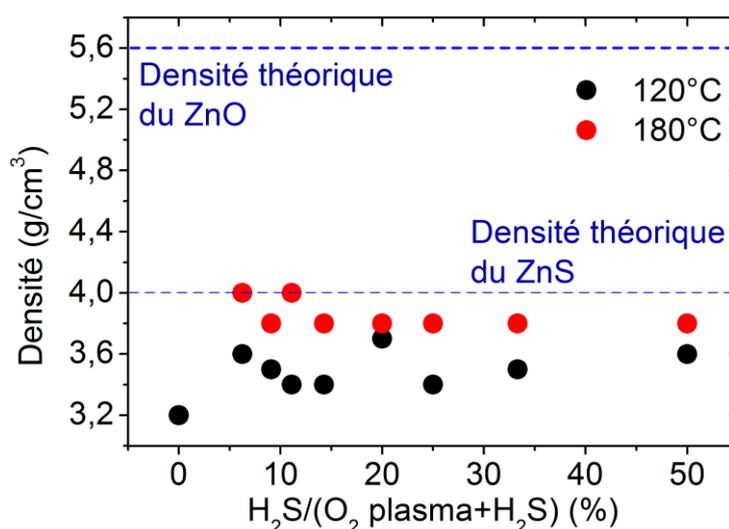


Figure 4.21 Influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma} + \text{H}_2\text{S})$ sur la densité couches minces de Zn(O,S) PEALD à $T_{\text{dep}} = 120$ et 180°C .

La Figure 4.21 présente l'influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma} + \text{H}_2\text{S})$ sur la densité des couches minces de Zn(O,S) synthétisées par PEALD à $T_{\text{dep}} = 120$ et 180°C . Contrairement à ce qui avait été observé pour le Zn(O,S) synthétisé par ALD, les densités mesurées n'évoluent pas sur toute la gamme de densité i.e. entre la densité théorique du ZnO ($5,6 \text{ g}/\text{cm}^3$ [299]) et celle du ZnS ($4 \text{ g}/\text{cm}^3$ [300]). Les valeurs mesurées restent inférieures ou égales à la densité minimale attendue et évoluent entre $3,2$ et $4 \text{ g}/\text{cm}^3$. Cela signifie que le nombre d'atomes contenus dans un volume donné du matériau est plus faible que ce qui devrait normalement être mesuré, puisque nous avons mesuré des densités beaucoup plus élevées pour le ZnO et le Zn(O,S) déposés par ALD (Cf §4.3.1).

Généralement, les procédés PEALD permettent de synthétiser des couches minces de plus haute densité en comparaison de celles obtenues pour les matériaux fabriqués par ALD thermique [320]. Par exemple, Maeng *et al* ont montré que les couches minces de Ta₂O₅ synthétisées par PEALD avaient une densité supérieure (93%) à celle du même matériau déposé par ALD (85%) [321]. Les auteurs expliquent cela par un transfert d'énergie des espèces contenues dans le plasma –essentiellement les radicaux d'oxygène à la couche mince. Potts *et al* ont montré que dans les procédés PEALD, certaines conditions de synthèse pouvaient favoriser l'obtention de couches minces de faibles densités : les faibles températures de croissance et les faibles temps d'exposition du plasma [319]. En effet, ces derniers sont à l'origine d'un excès d'oxygène, de carbone et de groupes hydroxyles, eux-mêmes responsables des faibles densités mesurées pour ces matériaux. Ici, malgré la haute réactivité du plasma, la densité des couches de Zn(O,S) est très faible. Précisons qu'au cours des optimisations du ZnO, des densités allant jusqu'à 4,6 g/cm³ avaient pu être mesurées en augmentant le temps d'exposition du plasma. Cela confirme donc qu'une densification des couches serait possible par cette voie, bien que les valeurs mesurées restent plus faibles qu'attendu. De même, l'augmentation des densités mesurées à T_{dep} = 180°C, montre qu'effectivement les hautes températures semblent stimuler la densification des couches. Finalement, le plus surprenant est l'absence de corrélation avec la composition des couches minces (Cf Figure 4.20).

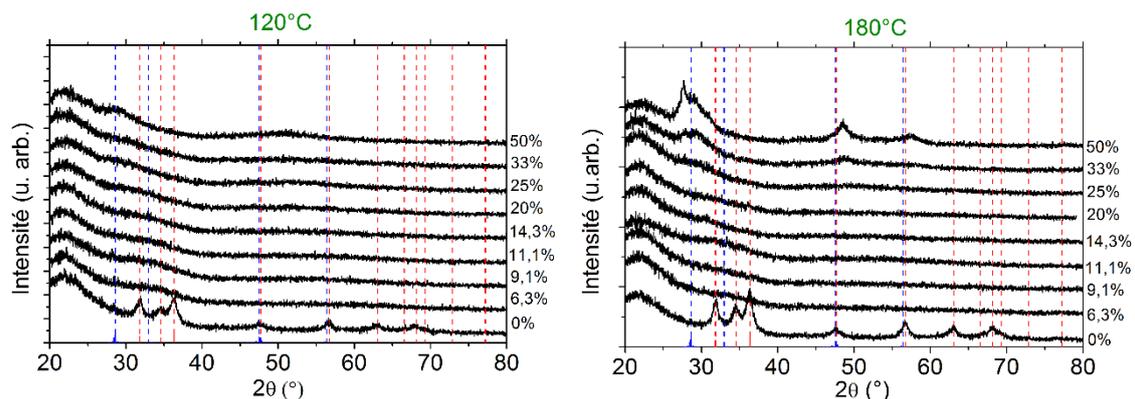


Figure 4.22 Influence du rapport H₂S/(O₂ plasma+H₂S) sur la structure cristalline – diffractogrammes GIXRD des couches minces de Zn(O,S) PEALD à T_{dep} = 120 et 180°C. Les références ZnO (en rouge) et ZnS (en bleu) proviennent des fichiers JCPDS 01-079-0205 et 01-089-2182.

La Figure 4.22 présente l'influence du rapport H₂S/(O₂ plasma+H₂S) sur la structure cristalline des couches minces de Zn(O,S). Quelle que soit la température de dépôt, les couches minces sont très peu cristallisées, voire amorphes. À T_{dep} = 120°C, la seule couche présentant une structure cristalline définie est le ZnO pur, de structure hexagonale wurtzite. Il est possible de distinguer un début de cristallisation pour le Zn(O,S)-50%, correspondant à celle d'une phase ZnS, sans pouvoir déterminer la structure exacte (hexagonale wurtzite ou cubique). À T_{dep} = 180°C, le phénomène de cristallisation est observé pour les échantillons ayant un nombre de cycles ZnS supérieur à 33%. Bien que l'échantillon Zn(O,S)-33% soit faiblement cristallisé, on distingue clairement les premiers pics de diffraction associés à une phase ZnS, avec un écart vers les 2θ élevés à cause de la présence d'oxygène dans le réseau cristallin.

Nous avons observé une amorphisation des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ avec l'insertion d'oxygène via le plasma, ce qui avait été expliqué par un désordre important dans la microstructure du matériau (Cf Chapitre III). Ceci se traduisait par une multiplication des environnements chimiques autour des atomes d'indium et de soufre et la présence de carbone en haute proportion ($\approx 6\%$) et d'hydrogène (SIMS). Ces résultats, comme ceux obtenus ici, montrent que l'obtention de couches minces cristallisées semble plus difficile avec la synthèse assistée par plasma, vraisemblablement à cause de la complexité des mécanismes réactionnels se produisant en phase vapeur. Pourtant, il existe beaucoup d'études dans lesquelles l'obtention de couches cristallines n'a pas été possible via l'ALD thermique, alors qu'en utilisant un procédé PEALD le matériau était cristallin [235]. Dans la plupart des cas, les auteurs attribuent cela à une diminution de la concentration des impuretés dans les matériaux. Dans les procédés PEALD, la cristallinité des couches est dépendante de leur pureté et de la capacité du plasma à enlever les ligands du précurseur métallique devient cruciale. Wolden *et al* ont démontré que sous l'effet d'un plasma Ar/O_2 , le DEZ et ses ligands se décomposaient via des réactions multiples entre les radicaux du plasma et les espèces créées en phase gazeuse. Les espèces créées sont des sources d'impureté importantes.

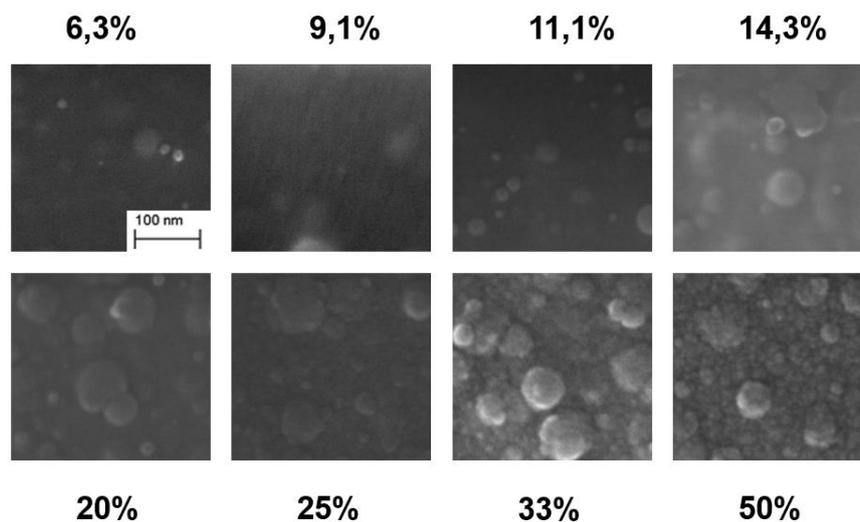


Figure 4.23 Influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma}+\text{H}_2\text{S})$ sur la morphologie des couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ PEALD à $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$. Images MEB vue de dessus des échantillons.

La Figure 4.23 présente l'influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma}+\text{H}_2\text{S})$ sur la morphologie des couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ synthétisées par PEALD à $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$. Les morphologies observées se corrèlent aux analyses cristallines réalisées précédemment (Figure 4.22). En effet, pour des rapports $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma}+\text{H}_2\text{S})$ situés entre 6,3% et 25%, la surface des couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ est peu rugueuse avec quelques aspérités de forme circulaire en surface. À partir de 33% de cycles ZnS , des grains similaires à ceux que nous avons observés pour le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ -ALD synthétisé à haute température ($T_{\text{dep}} > 200^\circ\text{C}$) peuvent être observés. Ces grains de très petites tailles correspondent aux pics larges et de faibles intensités observés sur les diffractogrammes des échantillons.

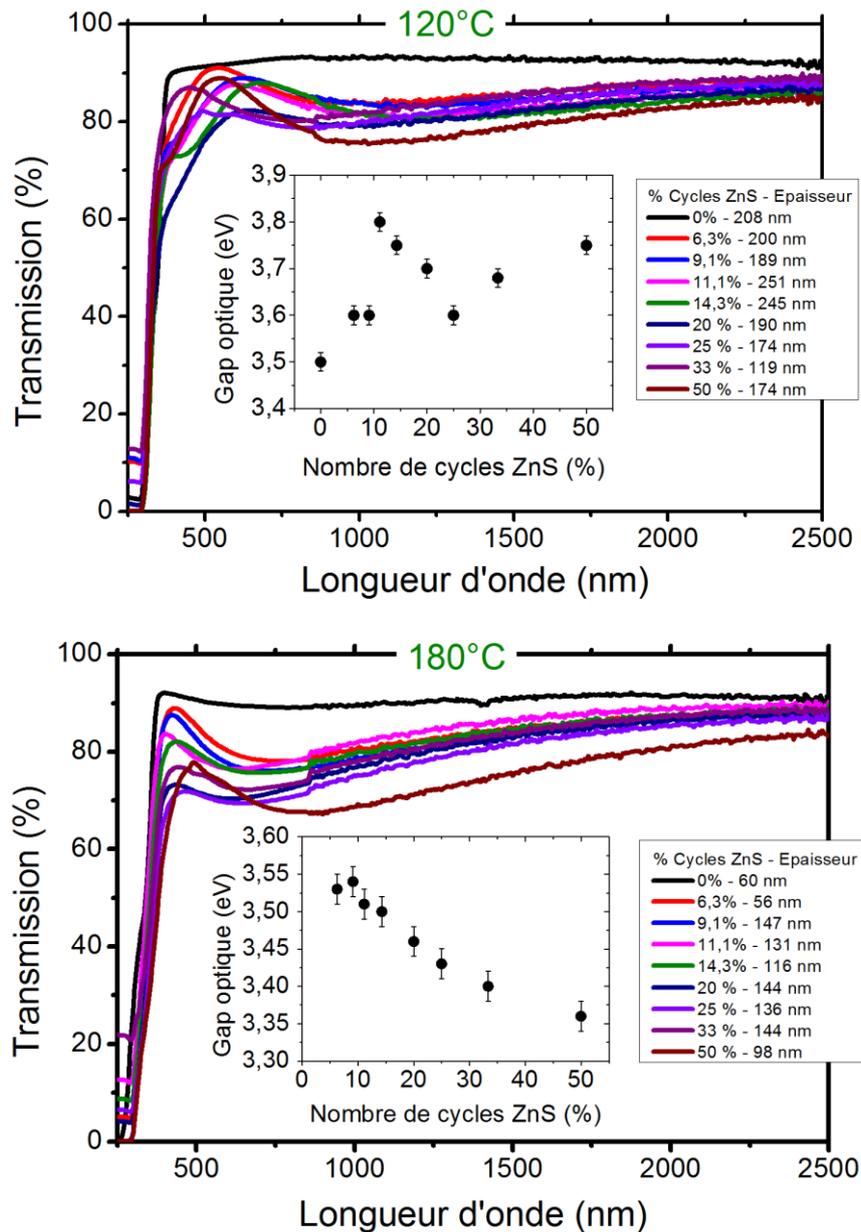


Figure 4.24 Influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma} + \text{H}_2\text{S})$ sur la transmittance et le gap optique des couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ PEALD à $T_{\text{dep}} = 120$ et 180°C .

La Figure 4.24 présente l'influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma} + \text{H}_2\text{S})$ sur les propriétés optiques – transmission et gap optique des couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ synthétisées par PEALD à $T_{\text{dep}} = 120$ et 180°C . À $T_{\text{dep}} = 120^\circ\text{C}$, les couches ont une transmission moyenne de 85%, alors qu'à $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$ celle-ci est légèrement moins élevée et atteint en moyenne 83%. La différence s'explique simplement par le fait que le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ -PEALD synthétisé à $T_{\text{dep}} = 120^\circ\text{C}$ est plus riche en oxygène (Cf Figure 4.20) que celui déposé à 180°C . Dans les deux cas, les transmissions mesurées sont particulièrement élevées. Pour rappel, elles étaient de 80% pour les couches minces de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ -ALD. De plus, si l'on observe la transmission du binaire de ZnO , celle-ci franchit les 90%, et ce, aux deux températures étudiées. L'insertion de soufre favorise l'apparition des franges d'interférences, notamment à cause de la différence d'indice optique entre le ZnO et le ZnS [316][322]. D'autre part, alors qu'il n'existe pas de corrélation

entre le rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ et les valeurs de transmissions à $T_{\text{dep}} = 120^\circ\text{C}$, on distingue une diminution de la transmission quand le taux de soufre augmente à $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$.

À $T_{\text{dep}} = 120^\circ\text{C}$, le gap optique évolue entre 3,5 eV et 3,8 eV. Les valeurs mesurées sont très élevées et nettement supérieures au gap optique théorique du ZnS – 3,6 eV [297]. À notre connaissance, le gap optique du Zn(O,S)-ALD atteint rarement de telles valeurs. En revanche, des études ont montré que les gaps optiques des couches minces de Zn(O,S) déposées par CBD [277][278][279] et par pulvérisation cathodique [281] pouvaient dépasser 3,6 eV. D'autre part, l'analyse de la courbe montre que celui-ci ne semble pas être corrélé au taux d'oxygène mesuré. Une possible corrélation pourrait être faite avec l'épaisseur des couches (Figure 4.19). Un tel phénomène est très souvent observé pour les couches minces de faible épaisseur [314]. Chopra *et al* attribuent cela à trois facteurs : (1) la présence de couches surfaciques riches en oxygène à la surface des couches minces, (2) une augmentation de la mobilité, elle-même due à une augmentation de la taille des grains et (3) une modification de l'orientation préférentielle des grains à cause de l'épaisseur et par suite une variation de l'indice optique [314]. À cette température de croissance, tous les échantillons étaient très peu cristallisés ou amorphes. Par conséquent, seule l'hypothèse (1) pourrait correspondre à la tendance observée. Celle-ci est d'ailleurs très probable, puisque les deux dernières étapes du dépôt des couches minces de Zn(O,S)-PEALD sont un pulse plasma suivi de la purge qui lui est associée.

En revanche, à $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$, le gap optique a un comportement complètement différent quand le rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ varie. Celui-ci diminue quasi linéairement - de 3,55 eV à 3,35 eV - quand le taux de soufre augmente. Bien que cette tendance se corrèle avec la diminution de la concentration d'oxygène (Cf Figure 4.20), les valeurs calculées ne sont pourtant pas celles attendues. En effet, l'écart avec le gap optique du ZnS (3,6 eV) augmente, alors même que les couches deviennent riches en soufre.

4.4.2.3. Discussion et conclusion

L'étude du Zn(O,S) synthétisé par PEALD révèle les nombreuses particularités du procédé et des propriétés qu'il confère aux couches minces. Celles-ci présentent notamment des vitesses de croissance relativement élevées à $T_{\text{dep}} = 120^\circ\text{C}$ – entre 1,1 et 2,5 Å/cycle, alors qu'elles ne se situent qu'entre 0,5 et 1,6 Å/cycle à 180°C . Ces valeurs restent dans la gamme de vitesses de croissance habituellement obtenues pour les couches minces de Zn(O,S)-PEALD. La diminution des vitesses de croissance à $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$ est relative aux taux de soufre plus élevés mesurés dans les couches synthétisées à cette température. D'ailleurs, l'augmentation de ce taux de soufre avec le rapport théorique $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ est beaucoup plus « modéré » qu'en ALD classique.

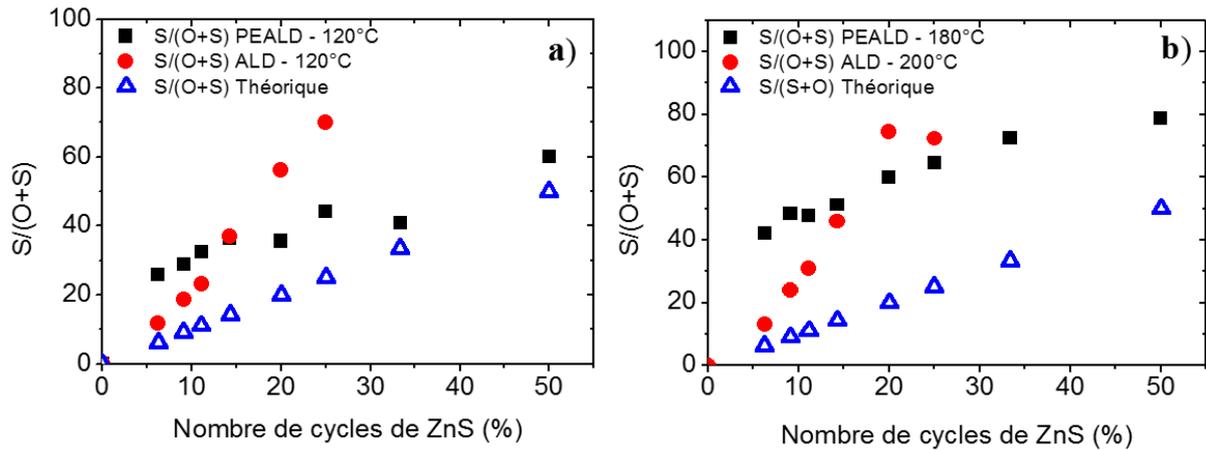


Figure 4.25 Comparaison des rapports $S/(S+O)$ en fonction du nombre de cycle ZnS pour les couches minces de Zn(O,S) ALD et PEALD synthétisées à a) 120°C et b) 200 et 180°C.

La Figure 4.25 présente une comparaison entre les rapports $S/(S+O)$ des couches minces de Zn(O,S) synthétisées par ALD et PEALD à basse température (120°C) et haute température (respectivement 200 et 180°C). L'évolution théorique attendue est également présentée.

Comme nous l'avons vu au cours des deux études, les concentrations en soufre des couches minces de Zn(O,S) synthétisées par ALD et PEALD augmentent plus rapidement que ce qui est théoriquement attendu (mécanismes d'échange). C'est pour cela que les rapports $S/(O+S)$ expérimentaux (rouge et noir) sont supérieures aux valeurs théoriques (bleu). L'analyse de ces figures montre également qu'il existe deux phases bien distinctes : (1) pour un nombre de cycles ZnS inférieur à 14,3%, la concentration de soufre dans le Zn(O,S)-PEALD est supérieure à celle dans le Zn(O,S)-ALD, tandis que (2) pour un nombre de cycles ZnS supérieur à 14,3%, la concentration de soufre dans le Zn(O,S)-PEALD est inférieure à celle dans le Zn(O,S)-ALD. Ceci est observé aussi bien à basse température qu'à haute température. Cela signifie que le Zn(O,S)-PEALD s'enrichit en soufre plus rapidement que le Zn(O,S)-ALD, et que lorsque le rapport $S/(O+S)$ est supérieur à 50%, il nécessite davantage de soufre en amont pour fournir les mêmes concentrations de soufre que le Zn(O,S)-ALD. Les différences entre les pentes des courbes expérimentales et théoriques suggèrent plusieurs interprétations. La réactivité du sulfure d'hydrogène vis-à-vis du : ZnO-ALD augmente quand le nombre de cycles de ZnS augmente, Zn(O,S)-PEALD synthétisé à 120°C décroît quand le nombre de cycles de ZnS augmente et Zn(O,S)-PEALD synthétisé à 180°C est stable quand le nombre de cycles de ZnS augmente. La réactivité du H_2S dépend également de celle du plasma. En effet, à basse température, les mécanismes d'échange surfaciques sont plus importants entre la couche mince et le plasma. Dans la prochaine section, nous y reviendrons plus largement.

Outre la croissance du matériau, ce sont ses propriétés qui traduisent le mieux la spécificité du procédé PEALD. Les couches de Zn(O,S)-PEALD sont peu denses ($d < 4,5 \text{ g/cm}^3$), peu cristallisées (peu ou pas de pics), très résistives (résistivité $> 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$), mais très transparentes ($> 83\%$) et avec des gaps optiques élevés et modulables. Les trois premières propriétés citées sont vraisemblablement le résultat de l'incorporation d'impuretés dans les couches durant la croissance, mais également de la présence de défauts. En revanche, les

propriétés optiques obtenues sont la conséquence directe de l'excès d'oxygène dans les couches. À titre de comparaison, le Zn(O,S)-ALD possède des propriétés mieux définies i.e. assimilables à la phase majoritaire présente dans le matériau. Ainsi, alors que la plupart des couches minces de Zn(O,S)-PEALD sont amorphes ou très peu cristallisées, celles synthétisées par ALD adoptent plus facilement la structure de la phase majoritaire – hexagonale wurtzite pour les couches riches en oxygène et hexagonale/cubique pour les couches riches en soufre. Cependant, le caractère amorphe ou peu cristallisé d'un matériau n'est pas un facteur limitant pour l'obtention de cellules à hauts rendements [278][323]. Le matériau montre aussi de bonnes propriétés optiques. Les transmissions mesurées – autour de 83-85% sont largement supérieures à celles reportées dans la littérature [264][303]. Bien que les gaps optiques mesurés soient très élevés par rapport aux standards ALD, ils restent modulables et par conséquent adaptés pour l'ingénierie de bande à l'interface couche tampon absorbeur. En revanche, le Zn(O,S)-PEALD étant très résistif, il est impossible de connaître ses autres propriétés électriques (concentration de porteurs, mobilité) avec les outils dont nous disposons.

Comme nous l'avons vu dans cette section, la température de dépôt influence beaucoup la croissance et les propriétés du Zn(O,S)-PEALD. La réactivité des précurseurs en est fortement dépendante et une analyse détaillée de ses effets est nécessaire tant sur les couches minces que sur l'évolution de la phase vapeur.

4.4.3. Influence de la température de croissance

4.4.3.1. Conditions expérimentales

Dans cette section, il s'agit de confirmer les hypothèses qui ont été posées précédemment concernant les effets de la température sur la croissance et les propriétés du Zn(O,S)-PEALD.

Tableau 4-8 Paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S)-PEALD synthétisées en variant la température de dépôt.

Paramètre	Zn(O,S)-T _{dep}
T _{dep}	120 - 220°C
Précurseurs	DEZ, H ₂ S, O ₂
Séquence ALD	n·ZnO + ZnS ZnO = {DEZ/N ₂ /O ₂ /N ₂ = 0,5/2/4/1 s}·8 ZnS = {DEZ/N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/4/0,1/4 s} ZnS% = 11,1%
Nombre de cycles total	≈ 1000
Puissance plasma	1400 W
Substrats	Verre borosilicate, Si (100)

Le Tableau 4-8 présente les paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S)-PEALD synthétisées en variant la température de dépôt. Dans cette étude, le plasma a une composition de 5% d'oxygène dans le mélange Ar/O₂.

4.4.3.2. Croissance et propriétés des couches minces

La Figure 4.26.a présente l'influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance des couches de Zn(O,S)-11,1% synthétisées par PEALD. La vitesse de croissance diminue quasi linéairement entre $T_{\text{dep}} = 120$ et 160°C , de 2,5 à 0,6 Å/cycle. À partir de $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$, la vitesse de croissance est très faible et se stabilise, ce qui pourrait être assimilé à une fenêtre ALD.

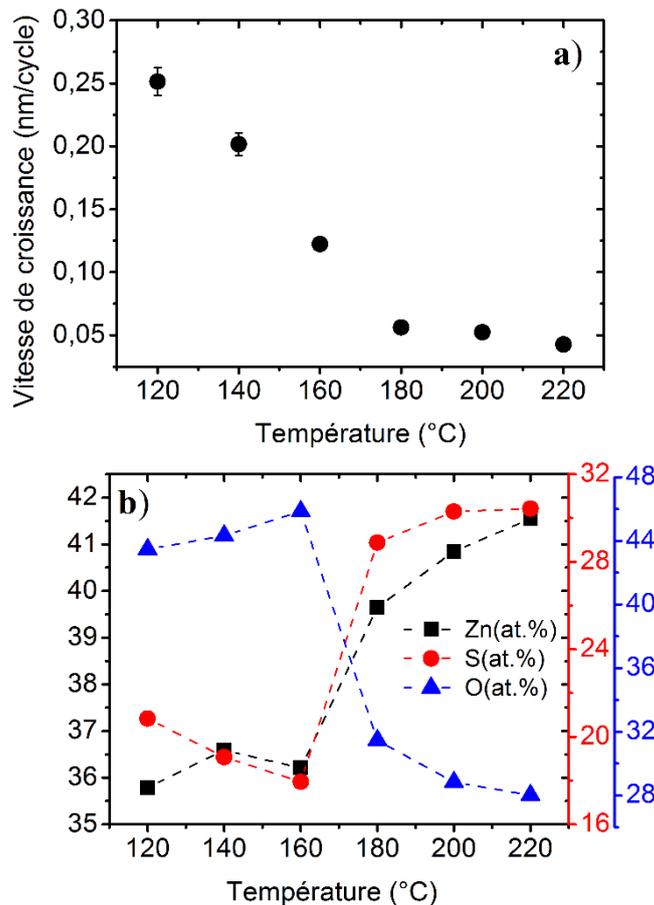


Figure 4.26 Influence de la température de dépôt sur a) la vitesse de croissance et b) la composition des couches minces de Zn(O,S)-11,1% synthétisées par PEALD.

L'absence de fenêtre de température claire indique que la croissance du Zn(O,S)-PEALD ne répond pas aux critères de l'ALD classique et ne s'effectue pas par monocouche mais exclusivement par des mécanismes d'échange entre le plasma d'oxygène et la couche. Il confirme également les hypothèses formulées dans la section précédente.

La Figure 4.26.b présente l'influence de la température de dépôt sur la composition des couches minces de Zn(O,S)-11,1% synthétisées par PEALD. Deux phases bien distinctes sont observées. Entre $T_{\text{dep}} = 120$ et 160°C , la composition du matériau reste quasi constante, avec des variations qui restent dans la marge d'erreur de la mesure. Entre 180 et 220°C , une importante sulfurisation se produit et le taux de soufre augmente de 50% par rapport à sa valeur

à $T_{\text{dep}} = 160^\circ\text{C}$. En corrélant ces résultats à ceux obtenus lors de l'analyse de la figure précédente, il semble que les couches ayant les plus faibles vitesses de croissance présentent également les plus forts taux de soufre. Par ailleurs, un autre phénomène important peut être observé sur cette figure. Non seulement la concentration de zinc est très faible – inférieure à 42%, mais elle est également très dépendante du taux de soufre. Il apparaît que l'insertion de zinc dans le Zn(O,S)-PEALD va dépendre de la capacité à insérer du soufre, ce qui suggère deux hypothèses : l'excès d'oxygène est fortement favorisé par le procédé PEALD et l'apport de soufre fournit des sites de liaison plus stables aux atomes de zinc ou la réaction de formation du ZnS est favorisée par de possibles interactions entre le plasma Ar/O₂ et le sulfure d'hydrogène.

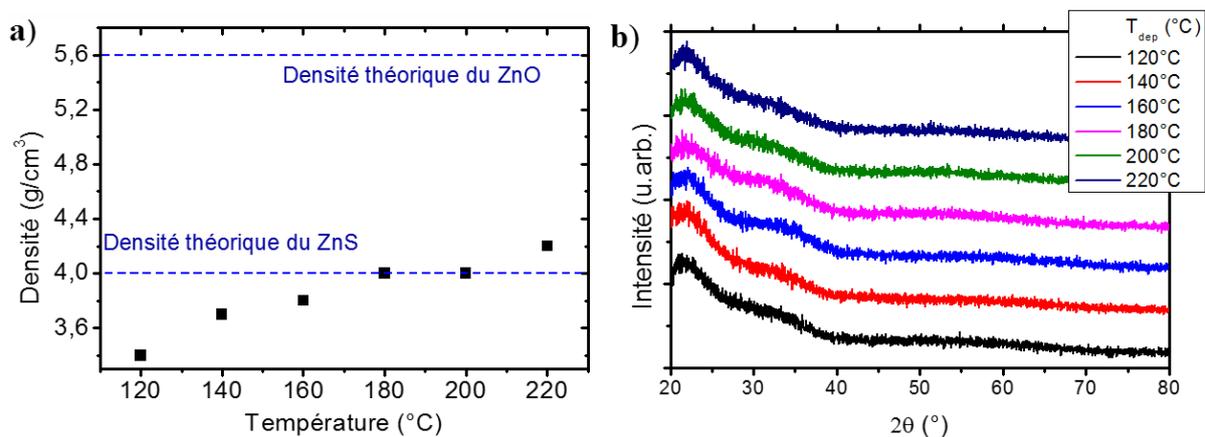


Figure 4.27 Influence de la température de dépôt sur a) la densité et b) la microstructure – diffractogrammes GIXRD des couches minces de Zn(O,S)-11,1% synthétisées par PEALD.

Les Figure 4.27.a et 4.28.b présentent l'influence de la température de croissance sur la densité et la microstructure des couches minces de Zn(O,S)-11,1% synthétisées par PEALD. La densité du matériau augmente de 3,5 à 4,2 g/cm³ lorsque la température de dépôt varie de 120 à 220°C. Nous l'avons vu dans la section précédente, et cela se confirme ici, la température de croissance est un paramètre permettant de contrôler la densité. À partir des études de Potts *et al*, nous avons suggéré que l'augmentation de la densité était liée à une réduction des impuretés dans le matériau, notamment des groupes carbonés et hydroxyles [319]. Cette augmentation de la densité, n'est pas associée à des changements structuraux, puisque le matériau est amorphe. En analysant la morphologie de ces couches minces par MEB (non montré), les surfaces paraissent lisses et aucun grain ne peut être distingué, excepté à $T_{\text{dep}} = 160^\circ\text{C}$, où des formes arrondies mais peu claires sont présentes. Cela confirme bien les analyses par GIXRD réalisées. Une étude chimique du matériau par XPS serait nécessaire pour mieux comprendre de quelle manière le procédé affecte les états chimiques de ses éléments constitutifs et donc, sa microstructure.

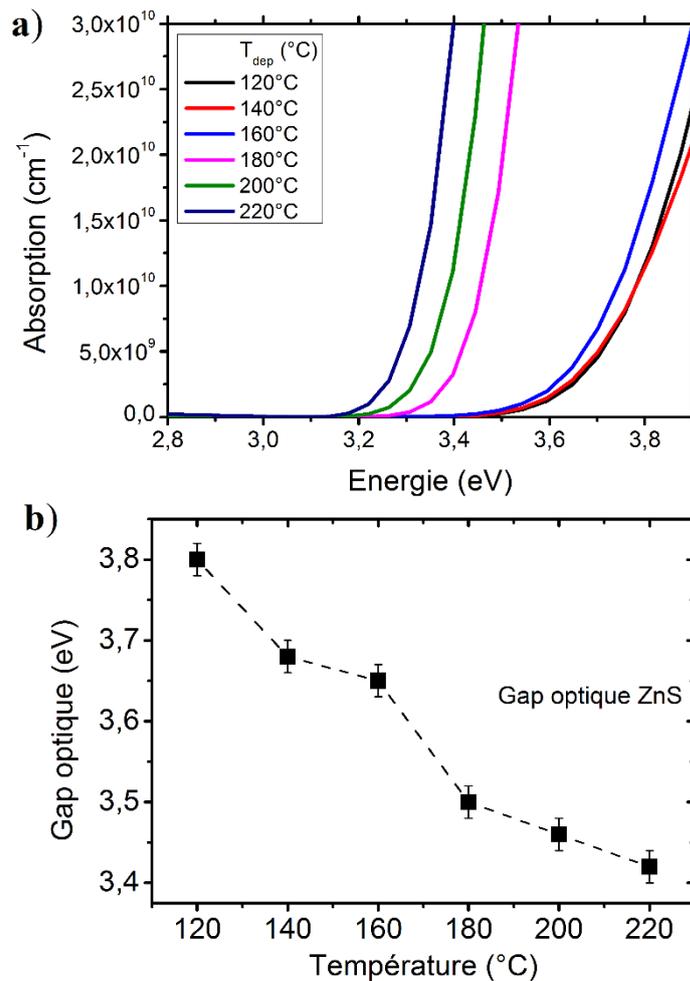


Figure 4.28 Influence de la température de dépôt sur a) l'absorption et b) le gap optique des couches minces de Zn(O,S) synthétisées par PEALD.

La Figure 4.28.a présente l'influence de la température de dépôt sur l'absorption des couches minces de Zn(O,S)-11,1% synthétisées par PEALD. L'analyse des figures met en évidence une diminution progressive du gap optique entre $T_{\text{dep}} = 120$ et 160°C . Pour des températures supérieures, la chute du gap optique est significative, et alors que le processus de sulfurisation est plus important, celui-ci franchit la limite des 3,6 eV – gap optique du ZnS et atteint 3,45 eV. Nous l'avons vu, le gap optique du Zn(O,S)-PEALD est élevé. Il est évident ici que le matériau étant amorphe, il n'est pas possible de corrélérer sa structure aux variations optiques observées. Cependant, le changement brutal observé entre 160 et 180°C , ne peut être uniquement expliqué par la variation de composition des couches.

4.4.3.3. Conclusion

Dans cette section, les effets de la température de croissance ont été étudiés. Les hypothèses que nous avons posées lors de l'étude par variation en composition ont été confirmées. Les hautes températures de croissance inhibent la croissance des couches minces de Zn(O,S) synthétisées. En effet, dans ces conditions, le plasma ne joue plus son rôle et sa réactivité est limitée. L'effet est si prononcé que la vitesse de croissance du Zn(O,S)

habituellement supérieure à 1,5 Å/cycle, diminue sous le seuil des 0,5 Å/cycle. C'est l'analyse de la composition qui fournit l'explication à cette tendance. Le taux de soufre qui est initialement stable entre 120 et 160°C, augmente brutalement de +50% par rapport à sa valeur initiale à $T_{\text{dep}} = 180^\circ \text{C}$. À partir de cette température, la sulfuration importante qui se produit est très certainement responsable des faibles vitesses de croissance. Par ailleurs, bien qu'il y ait une densification des couches, la microstructure n'en n'est pas affectée et le matériau reste amorphe. Les changements optiques observés lorsque la température de dépôt augmente sont très significatifs en comparaison de ceux qui avaient été observés pour le Zn(O,S)-ALD. Le gap optique chute de 0,4 eV entre 120 et 220 °C, vraisemblablement dû aux variations de composition et de structure.

4.4.4. Influence de la puissance plasma

4.4.4.1. Conditions expérimentales

Dans cette troisième partie de l'étude, nous étudions l'influence de la puissance plasma sur la croissance et les propriétés du Zn(O,S)-PEALD. Le Tableau 4-9 présente les paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S)-PEALD synthétisées en variant la puissance plasma. Dans cette étude, le plasma a une composition de 5% d'oxygène sur le mélange Ar/O₂. Précisons qu'en dessous de 1000 W, le plasma ne peut s'initier.

Tableau 4-9 Paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S)-PEALD synthétisées en variant la puissance plasma.

Paramètre	Zn(O,S)
T_{dep}	180°C
Précurseurs	DEZ, H ₂ S, O ₂
Séquence ALD	n·ZnO + ZnS ZnO = {DEZ/N ₂ /O ₂ /N ₂ = 0,5/2/4/1 s}·8 ZnS = {DEZ/N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/4/0,1/4 s} ZnS% = 11,1%
Nombre de cycles total	≈ 1000
Puissance plasma	{1200, 1400, 1800, 2200, 2600} W
Substrats	Verre borosilicate, Si (100)

4.4.4.2. Croissance et propriétés des couches minces

Le Tableau 4-10 présente l'influence de la puissance plasma sur la vitesse de croissance, la composition et le gap optique des couches minces de Zn(O,S) synthétisées par PEALD. L'analyse de ce tableau montre qu'il n'y a aucune tendance observable et la puissance plasma ne semble pas influencer les propriétés des couches minces étudiées. En effet, la vitesse de croissance des couches semble varier autour de 0,55 Å/cycle. La composition des couches minces varie peu et les écarts-types calculés pour les concentrations de chaque élément

n'excèdent pas 1,05%. De plus, les gaps optiques calculés sont tous dans une gamme très restreinte de valeurs – 3,51 – 3,56 eV, donc ne fluctuent pas.

Tableau 4-10 Influence de la puissance plasma sur les propriétés des couches minces de Zn(O,S) synthétisées par PEALD.

Puissance plasma (W)	Vitesse de croissance (Å/cycle)	Zn (at.%)	S (at.%)	O (at.%)	Gap optique (eV)
1200	0,52	39,55	28,93	31,52	3,53
1400	0,56	39,65	28,88	31,47	3,51
2200	0,63	40,8	27,81	31,4	3,55
2600	0,52	39,41	27,55	33,04	3,56

Cette absence de variation est pour le moins surprenante. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre III, la puissance plasma permet de contrôler l'épaisseur, le gap optique ou encore la composition des couches minces. Cependant, nous avons vu qu'il était impossible de faire varier la composition pour des puissances plasma supérieures à 1000 W. Dans le cas du Zn(O,S)-PEALD, l'absence de modification des propriétés peut s'interpréter de la manière suivante : les puissances plasma étudiées se situent dans une gamme de puissances dans laquelle le régime plasma reste inchangé – plasma stationnaire en puissance. Dans ce régime plasma, la majorité des réactions chimiques en surface est gouvernée par des interactions entre un plasma constitué essentiellement d'espèces radicalaires et les espèces adsorbées. À partir d'une certaine puissance plasma, ces espèces radicalaires – oxygène atomique par exemple – subissent des processus irréversibles dont l'impact physique ou chimique sur la couche mince en croissance sera identique, même en augmentant la puissance plasma. Par ailleurs, il n'est pas exclu que la présence de liaisons pendantes dans le matériau soit à l'origine de l'absence d'influence de la puissance plasma.

4.4.4.3. Discussion et conclusion

L'utilisation de la puissance plasma pour moduler les propriétés des matériaux est particulièrement viable dans les procédés PEALD et PECVD [186][324][260][325]. Dans la plupart des cas, et quelle que soit la configuration (plasma micro-onde, inductif ou capacitif), les puissances de travail n'excèdent que rarement les 1000 W. Même utilisés à de faibles puissances, les plasmas sont connus pour causer des dommages aux couches minces [237][6]. Pourtant, les propriétés que nous avons mises en évidence dans les précédentes sections i.e couches de faibles densités, amorphes et peu ou pas structurées suggèrent qu'il y a certainement une insertion importante d'impuretés, vraisemblablement issues des réactions en phase vapeur entre les précurseurs insuffisamment désorbés et le plasma. Ici, l'absence de variations suggère donc que le plasma fluctue peu ou pas pour des puissances supérieures à 1200 W. L'analyse du plasma par Spectroscopie d'Emission Optique serait intéressante pour confirmer cette hypothèse.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse du Zn(O,S) par deux méthodes de synthèse : ALD et PEALD. Dans les deux études menées la croissance et les propriétés du matériau ont été étudiées par variation de leur composition et de leur température de croissance. Dans le cas de la synthèse par PEALD, une étude par variation en puissance a également été menée.

La synthèse de Zn(O,S) par ALD nous a permis d'élaborer des couches ayant des propriétés structurales, électriques et optiques modulables. Le procédé avait déjà fait l'objet de nombreuses études et la plupart des résultats que nous avons obtenus par variation en composition étaient en conformité avec ce qui était attendu. L'enjeu principal de cette étude était de comprendre comment la croissance et les propriétés du matériau évoluaient en fonction de la température de dépôt. L'intérêt étant par la suite de pouvoir induire et contrôler des mécanismes d'interdiffusion à l'interface CIGS/Zn(O,S). En augmentant la température de dépôt, nous avons observé une sulfurisation importante des couches minces à partir de $T_{\text{dep}} = 200^\circ\text{C}$, signifiant une augmentation des mécanismes d'échange entre ces couches minces et le sulfure d'hydrogène. Le phénomène le plus important qui ait été mis en évidence est l'existence d'une fenêtre de température entre 160 et 180°C , dans laquelle les propriétés du matériau changeaient significativement. Dans cette fenêtre de température, plusieurs changements notables ont été identifiés : (1) l'orientation cristalline du Zn(O,S) de structure hexagonale wurtzite passe de l'axe a à l'axe c, (2) le Zn(O,S) est mieux cristallisé i.e. ses grains sont de plus grande taille, (3) la concentration de porteurs est plus élevée ($> 9,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), (4) les résistivités sont plus faibles ($1,3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) et (5) le gap optique diminue. Le contrôle de la température de dépôt du Zn(O,S) est non seulement un moyen d'optimiser les propriétés, et de mieux comprendre les mécanismes de croissance, mais permet également d'induire des mécanismes d'échange entre le Zn(O,S) et le CIGS.

L'ALD assisté par plasma a également été utilisé pour la première fois pour la synthèse de Zn(O,S). Les couches minces synthétisées présentent des différences significatives avec celles synthétisées par ALD. Le contrôle de la composition est certes possible sur toute la gamme de composition (en modifiant le rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma} + \text{H}_2\text{S})$), mais les couches contiennent des taux d'impuretés importants, comme en témoignent leurs faibles densités ($< 4,5 \text{ g/cm}^3$) ou leur structure amorphe. Elles sont également très résistives ($> 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) et augmenter la température de dépôt ne modifie pas cela. En revanche, la température a une influence très nette sur les vitesses de croissance, qui diminuent quasi linéairement lorsqu'elle augmente. Ensuite, c'est la sulfurisation précoce des dépôts – dès 180°C , qui semble « empoisonner » la croissance des couches minces. D'ailleurs, l'ensemble des études montrent que l'utilisation du plasma ne permet pas d'augmenter les vitesses de croissance. Il semble interférer avec le H_2S et limite substantiellement la croissance des couches de Zn(O,S). Cependant, l'un de leurs atouts majeurs est sans doute leurs transmissions élevées ($> 83\%$), et leurs gaps optiques élevés et modulables ($3,3 - 3,9 \text{ eV}$). Finalement, varier la puissance plasma à des valeurs supérieures à 1000 W , n'a aucun effet sur les propriétés des couches minces, indiquant la nécessité de réaliser des caractérisations plus poussées par SEO.

De plus, le procédé PEALD développé dans cette étude nécessite encore quelques ajustements. En effet, les contraintes qui y sont liées sont significatives. Rappelons que le plasma ne peut s'initier qu'à des puissances élevées car la pression dans la chambre de réaction est relativement élevée. Si nous devons travailler dans des conditions standards, la quantité de précurseur disponible ne serait pas suffisante pour réaliser la synthèse de 10 couches minces. Pour mieux contrôler les réactions en phase vapeur, deux options sont disponibles : augmenter significativement la consommation de précurseurs (> 100%) ou modifier la configuration du réacteur.

Après avoir étudié la synthèse de couches minces d' In_2S_3 , d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ (Chapitre III) et de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ par ALD et PEALD (Chapitre IV), nous avons maintenant une connaissance plus approfondie des propriétés et des mécanismes liés à la croissance de ces matériaux. Dans le chapitre suivant (Chapitre V), nous allons mettre à profit ces connaissances afin d'utiliser les matériaux synthétisés comme couches tampons alternatives au sulfure de cadmium. Présentement, l' In_2S_3 et le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ synthétisés par ALD ont déjà fait l'objet de nombreuses études et leur viabilité en tant que couche tampon a été démontrée à de nombreuses reprises. Ces matériaux feront néanmoins l'objet d'optimisations et de nouvelles problématiques seront amenées. En revanche, l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ synthétisés par PEALD n'ont à notre connaissance jamais fait l'objet d'une application comme couche tampon. C'est la première fois que ces matériaux sont synthétisés par PEALD et les premiers résultats démontrent qu'ils possèdent des propriétés spécifiques, qui pourraient conférer un véritable avantage (en termes de vitesse de croissance, de réactivité à la surface) ou pas lors de la croissance sur CIGS. Au regard des premières limitations qui sont apparues durant l'étude des matériaux, notamment en ce qui concerne le contrôle de la réactivité du plasma, il est possible que l'optimisation de ces matériaux en couche tampon soit plus complexe que prévu.

5. Chapitre V : Elaboration de cellules photovoltaïques

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les performances des dispositifs photovoltaïques ayant pour couche tampon les matériaux étudiés précédemment : $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -PEALD, $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ -ALD et $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ -PEALD, et évaluer l'impact des procédés. Comme nous l'avons expliqué au préalable, les défis liés à l'utilisation de ces matériaux sont nombreux. En termes de propriétés optiques, les matériaux doivent être transparents et posséder un gap optique ajustable pour obtenir l'alignement de bande le plus favorable. Enfin, du point de vue structural, un matériau présentant de faibles désaccords de maille avec l'absorbeur en CIGS ou ayant une structure amorphe est préférable.

Outre leurs propriétés, ce sont les mécanismes chimiques indirects induits à l'hétérojonction qui peuvent jouer un rôle important sur l'amélioration des performances. Parmi eux, les phénomènes d'interdiffusion se sont déjà avérés particulièrement bénéfiques pour la jonction CIGS/CdS. Il est donc important de pouvoir recréer ces mécanismes favorables à l'obtention de bonnes performances avec les matériaux alternatifs. Dans les chapitres III et IV, nous avons étudié la synthèse de couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$. Nous avons démontré que les propriétés de ces matériaux remplissaient les critères requis pour réaliser des couches tampons alternatives.

Par ailleurs, l'objectif de ces études a été également de réaliser la totalité de la face avant de la cellule i.e. couche tampon, couche fenêtre de ZnO intrinsèque et couche fenêtre de ZnO dopée en aluminium par des méthodes ALD. L'enjeu étant de réduire (1) le temps de fabrication de la cellule, (2) le nombre de procédés impliqués dans la fabrication d'une cellule et (3) les défauts relatifs à la remise sous air. La synthèse de ZnO et de $\text{ZnO}:\text{Al}$ a déjà fait l'objet d'une étude approfondie dans la thèse de Pascal Genevée [154].

Dans la première partie du chapitre, nous allons étudier la couche fenêtre et expliquer les choix qui ont été faits pour toute la suite de l'étude. Dans un second temps, nous allons étudier les propriétés et les performances de cellules Verre/Mo/CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -PEALD/ ZnO -i/ $\text{ZnO}:\text{Al}$. Nous verrons les difficultés liées au procédé, et le plan d'action qui a été mis en place pour les surmonter. Nous étudierons en particulier l'influence de l'épaisseur des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Enfin, nous discuterons de l'intérêt d'utiliser l'assistance du plasma et des axes d'amélioration envisagés. Dans la dernière partie, nous étudierons les propriétés et les performances de cellules photovoltaïques Verre/Mo/CIGS/ $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ / ZnO -i/ $\text{ZnO}:\text{Al}$. L'influence de la composition et de la température de croissance du $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ seront présentées et étudiées. Nous verrons notamment l'importance de ce dernier paramètre sur les propriétés de l'hétérojonction, ce qui permettra de discuter des axes d'amélioration et des perspectives envisagées.

Les dispositifs étudiés dans ce chapitre ont été caractérisés et élaborés suivant les méthodes présentées en Annexe 5-1.

Dans la suite, les cellules à base d'absorbeur co-évoqué seront notées $CIGS_{EV}$, tandis que celles à base d'absorbeur électro-déposé ($CIG(S,Se)$) seront notées $CIGS_{ED}$. Les études ont été réalisées en partenariat avec l'entreprise Nexcis Photovoltaics.

5.2. Couche fenêtre en ZnO-i et ZnO:Al : Pulvérisation cathodique ou ALD ?

Afin d'évaluer le potentiel des couches minces de ZnO-i-ALD et ZnO :Al-ALD (Cf Annexe 5-1) sur les performances des cellules CIGS, trois types de structures ont été réalisées. La Figure 5.1 présente une schématisation de ces structures. La configuration 1 correspond à un empilement standard. Dans la configuration 2, la couche fenêtre de ZnO-i intrinsèque est synthétisée par ALD, tandis que la couche fenêtre de ZnO:Al est synthétisée par PVD. Dans la configuration 3, les couches fenêtres de ZnO-i et ZnO:Al ont été déposées par ALD. Les cellules correspondantes seront respectivement notées cellule 1, cellule 2 et cellule 3.

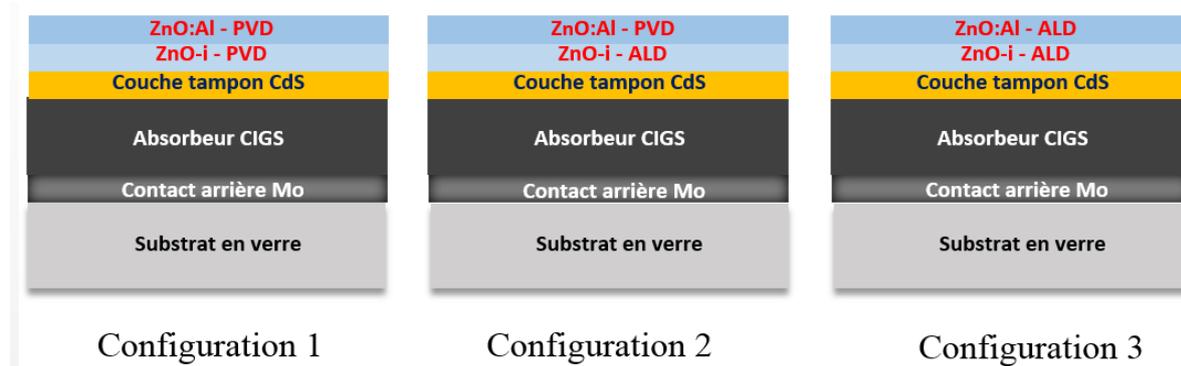


Figure 5.1 Schéma de cellules Verre/Mo/CIGS/CdS ayant une face avant ZnO- PVD/ZnO:Al- PVD (Configuration 1), ZnO-ALD/ZnO:Al- PVD (Configuration 2) et ZnO-ALD/ZnO:Al – ALD (Configuration 3).

La Figure 5.2.a présente les caractéristiques $J(V)$ des cellules correspondant aux trois configurations présentées ci-dessus et la Figure 5.2.b les performances obtenues. À partir des caractéristiques, il apparaît que : (1) les cellules 1 et 2 ont des caractéristiques $J(V)$ similaires, tandis que (2) celle de la cellule 3 est très différente des deux premières et plus éloignée de la caractéristique idéale. Bien que les caractéristiques $J(V)$ des cellules 1 et 2 soient similaires, la cellule 2 - ZnO-ALD/ZnO:Al-PVD, possède un meilleur V_{oc} et un meilleur FF que la cellule 1 – standard. Il en résulte que le rendement de cette cellule est supérieur de 0,8 point par rapport à celui de la cellule standard. De plus, dans la configuration 2, le temps de fabrication du dispositif complet est réduit de 30 minutes par rapport à celle de la configuration 3 (dispositif standard).

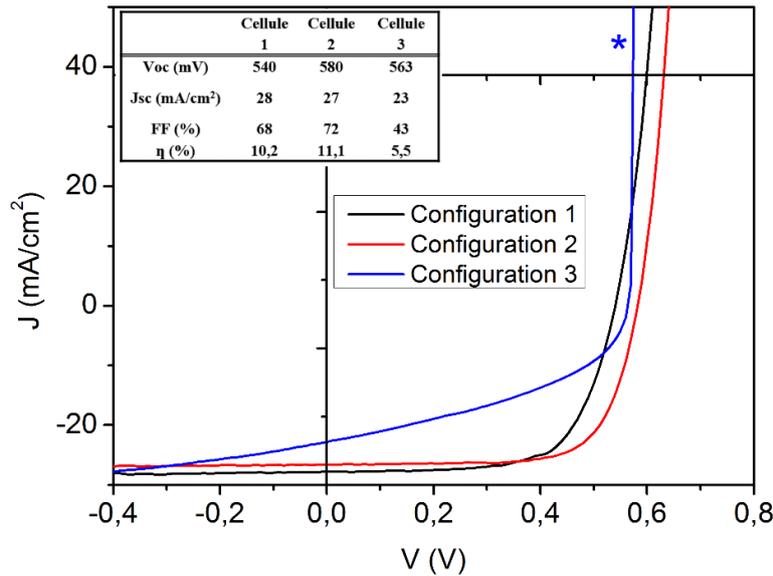


Figure 5.2 Caractéristiques $J(V)$ sous illumination des cellules correspondant aux trois configurations présentées précédemment.

En revanche, l'utilisation d'une couche fenêtre de ZnO:Al-ALD dans les conditions de synthèse que nous avons choisies, diminue significativement toutes les propriétés de cellules. D'ailleurs, on peut noter l'allure anormale de la caractéristique I-V (signalé par un astérisque bleu) qui résulte probablement d'un artefact de mesure. L'allure de la courbe $J(V)$ indique que l'utilisation de la couche de ZnO:Al-ALD entraîne une diminution de la collecte des porteurs photogénérés dans la cellule. Cet empilement fait chuter le rendement à 5,5%. Ce type de cellule ne sera donc pas retenu car, pour améliorer les performances, il faudrait augmenter le temps de synthèse du ZnO:Al afin de diminuer sa résistivité. Rappelons que la durée de dépôt nécessaire pour positionner les cellules ZnO-ALD/ZnO:Al-ALD au même niveau que les cellules standards serait de 8h30. À la suite de cette analyse, nous avons fait le choix de réaliser l'ensemble des cellules photovoltaïques étudiées dans la thèse à partir de la *configuration 2*, c'est-à-dire en utilisant un empilement Verre/Mo/CIGS/couche tampon/ZnO-ALD/ZnO:Al-PVD.

5.3. Cellules photovoltaïques Mo/CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ /ZnO/ZnO:Al

Après avoir démontré dans le chapitre III que l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ pouvait croître par PEALD, l'un des enjeux principaux de cette thèse est de déterminer si le matériau peut être utilisé comme couche tampon dans les cellules photovoltaïques à base de CIGS. Pour cela dans cette partie, nous étudierons l'influence de divers paramètres de synthèse sur les performances des cellules Verre/Mo/CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ /ZnO/ZnO:Al. Nous allons notamment étudier l'influence de la composition théorique des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, de leur épaisseur et de leur température de dépôt, tout en mettant en évidence l'intérêt de bien contrôler les conditions plasma (puissance et composition).

5.3.1. Optimisation du procédé de dépôt de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur CIGS_{EV}

La mise en place d'un procédé de dépôt adapté à la synthèse sur cellule a été particulièrement complexe pour l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. En effet, les performances des premières cellules $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ fabriquées indiquaient qu'elles étaient shuntées. L'annexe 5 – 3 présente une étude de ces premières étapes d'optimisation. Pour comprendre le phénomène responsable de ces faibles performances, nous sommes revenus aux analyses XPS que nous avons menées dans le chapitre III. Durant celles-ci, nous avons démontré que la couche mince d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ présentait des caractéristiques chimiques indiquant que les radicaux du plasma étaient en contact avec le substrat. En effet, les états chimiques respectifs des atomes d'indium (élargissement de pics et présence d'indium métallique à l'interface couche/Si) et de soufre (élargissement de pics et présence de sulfates et de sulfites) indiquaient que la réactivité était très importante à la surface du substrat durant la croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. À partir de ces éléments de compréhension et des performances obtenues, nous avons supposé que le plasma Ar/O_2 modifiait les propriétés de la surface du CIGS lors des premières étapes de la synthèse de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. L'amélioration des propriétés de la jonction est passée par l'optimisation :

- Du nombre de cycles d' In_2S_3 avant le premier cycle In_2O_3 : Ce paramètre réduit les interactions entre la surface du CIGS et le plasma lors des premiers cycles d' In_2O_3 . En effet, de récentes études (Cf Annexe 5-3.B) montrent qu'à 2600W, la profondeur de réactivité du plasma avec les surfaces est élevée (> 25 nm). Ainsi, les mauvaises performances obtenues lors de la fabrication des premières cellules étaient dues à la réactivité du plasma et du nombre insuffisant de cycles In_2S_3 avant les premiers pulses plasma. En augmentant le nombre de cycles d' In_2S_3 avant le premier cycle In_2O_3 , il a été possible d'obtenir des cellules ayant un rendement de conversion non nul. Cependant, lui seul, ne permet pas de s'affranchir des dommages causés à la jonction.
- De la température de la source d' $\text{In}(\text{acac})_3$ à 160°C pour éviter sa décomposition.
- Des paramètres du plasma (puissance et concentration d'oxygène) : En effet, ces deux paramètres contrôlent la réactivité du plasma, et donc son aptitude à dégrader ou non les surfaces qui lui sont exposées. D'ailleurs, en plus de causer des dommages à la jonction, les fortes puissances plasma Ar/O_2 dégradent la qualité des couches. Aux puissances plasma élevées, une quantité substantielle de CO_2 est créée dans la phase vapeur, notamment à cause des interactions entre l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et les radicaux du plasma. Ces interactions ont pour conséquence de créer un mélange gazeux avec des concentrations élevées de fragments liés à la décomposition de l' $\text{In}(\text{acac})_3$, en plus de la décomposition due à la température à laquelle il est porté. Ainsi, afin de contrôler la réactivité de surface et réduire les proportions d'impuretés présentes dans les couches minces, nous avons réduit la puissance plasma à 600 W pour éviter la formation de radicaux.

L'un des axes de progression envisagé pour améliorer les rendements de cellule consistait à optimiser l'épaisseur des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ lors de la fabrication de l'hétérojonction. Dans la section suivante, nous étudierons son influence sur les performances en rappelant au préalable les enjeux qui lui sont relatifs.

5.3.2. Influence de l'épaisseur des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et In_2S_3

5.3.2.1. Etat de l'art : épaisseur de l' In_2S_3 dans les cellules CIGS

L'épaisseur du matériau affecte toutes les propriétés optoélectroniques de la cellule. Dans la littérature, les optimums d'épaisseur reportés pour la couche tampon d' In_2S_3 varient beaucoup suivant la méthode de dépôt. Par ALD, ils se situent entre 10 et 50 nm [1][201][326][327], avec un record d'efficacité de 16,4% pour une couche tampon de 30 nm [1]. Cependant, même en utilisant la même technique de dépôt, des différences significatives peuvent être observées. Spiering *et al* ont montré qu'en augmentant l'épaisseur d' In_2S_3 -ALD de 15 à 90 nm, le J_{sc} diminuait continuellement, tandis que le V_{oc} ne montrait pas de dépendance particulière [326]. En revanche, les observations de Naghavi *et al* sont plus contrastées et montrent que les faibles épaisseurs n'augmentent pas forcément le J_{sc} , alors qu'elles diminuent le FF, le V_{oc} et le rendement [1]. Les résultats sont donc très différents d'une étude à l'autre. Lorsqu'elles sont synthétisées par évaporation, les épaisseurs optimales des couches tampons de sulfure d'indium se situent entre 8 et 20 nm [204][205], et permettent d'obtenir des rendements allant jusqu'à 17,1% [66]. Ainsi, même de très faible épaisseur (≤ 10 nm), elles ne constituent pas une limite à l'obtention de cellules photovoltaïques stables, voire même en l'absence de couche fenêtre ZnO-i [292]. Les optimums d'épaisseur dépendent également de l'absorbeur utilisé, d'où l'intérêt d'utiliser l'ALD comme méthode de synthèse.

En plus d'influencer les propriétés optoélectroniques, l'épaisseur d' In_2S_3 modifie également la nature même de la jonction. Par exemple, Spiering *et al* ont démontré qu'il y avait une forte incorporation de sodium, de cuivre et de sélénium dans une couche d' In_2S_3 de 1 nm déposée sur du CIGS, notamment à cause de leur diffusion depuis le CIGS [201]. Augmenter l'épaisseur de la couche tampon réduit ces mécanismes de diffusion. Evidemment, le phénomène est très dépendant de la température de dépôt, et décroît très rapidement avec ce paramètre, comme le confirment Abou-Ras *et al* [327]. Optimiser l'épaisseur de l' In_2S_3 est donc également utile pour contrôler les mécanismes de diffusion ou d'interdiffusion qui se produisent à la jonction. Il est également important de rappeler que le sodium diffuse plus facilement dans les couches riches en oxygène et que par conséquent, dans le cadre de l'étude qui suit, certains écarts entre les cellules à base d' In_2S_3 et d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ pourrait être dus à leur différence de nature et de composition.

5.3.2.2. Influence de l'épaisseur de l' In_2S_3 et l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur la qualité de la jonction

Dans cette section, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur des couches minces d' In_2S_3 et d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur les performances des cellules photovoltaïques. La séquence ALD a été optimisée à partir de l'étude présentée en Annexe 5-3.B. Le Tableau 5-1 présente les paramètres de croissance des couches minces d' In_2S_3 et d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ étudiées. Les épaisseurs sont reportées par ordre de composition et correspondent aux mesures sur verre.

Tableau 5-1 Paramètres de croissance des couches minces d'In₂S₃ et d'In₂(S,O)₃ utilisées dans les cellules CIGS de cette étude.

Paramètres	In ₂ S ₃	In ₂ (S,O) ₃
T _{dep}	160°C	160°C
T _{In(acac)₃}	160°C	160°C
Précurseurs	In(acac) ₃ , H ₂ S	In(acac) ₃ , H ₂ S, plasma O ₂
Séquence ALD	In(acac) ₃ /N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/5/0,1/5 s	100·In ₂ S ₃ + 2·In ₂ O ₃ In ₂ S ₃ = {In(acac) ₃ /N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/5/0,1/5 s} In ₂ O ₃ = {In(acac) ₃ /N ₂ /Plasma O ₂ /N ₂ = 0,1/5/7/3 s}
Puissance plasma	-	600 W
Substrats	CIGS _{EV} , CIGS _{ED} et verre borosilicate	
Post-traitements	Recuit 10 min à 200°C + 1h sous illumination	
Épaisseurs	{3 ;7 ;10 ;17} nm	{4 ;6 ;13 ;18} nm

La Figure 5.3.a présente l'influence de l'épaisseur sur les performances des cellules CIGS_{EV}/In₂(S,O)₃ avant et après recuit.

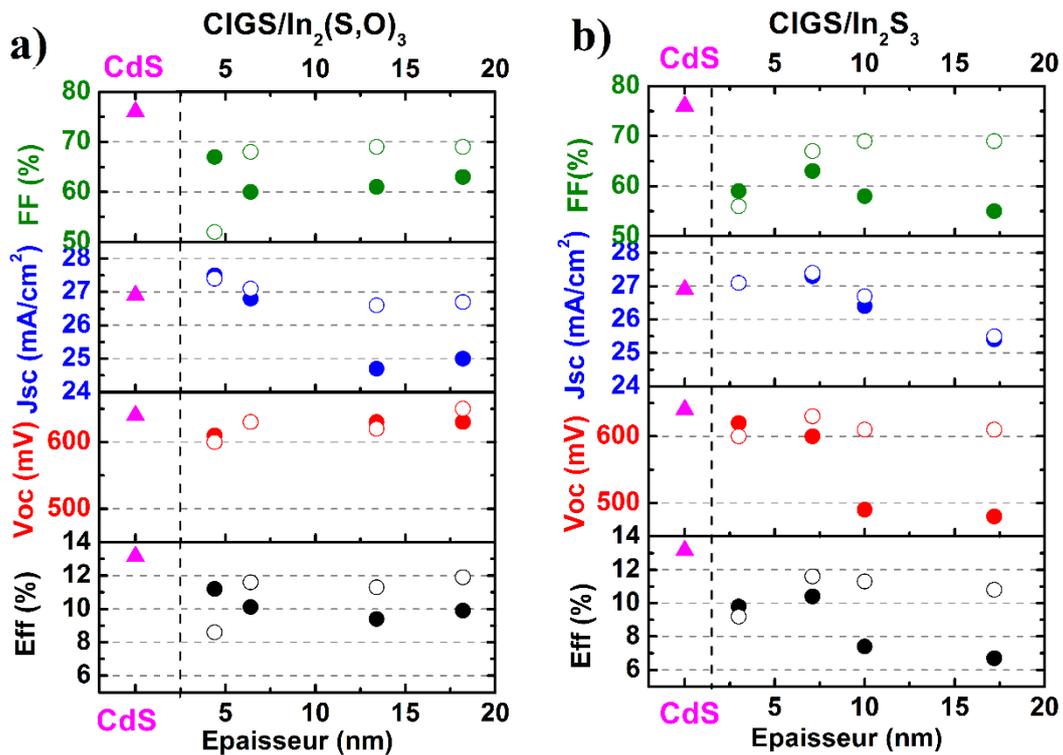


Figure 5.3 Influence de l'épaisseur des couches minces a) d'In₂(S,O)₃ et b) d'In₂S₃ sur les performances de cellules. Les cercles pleins et les cercles vides correspondent respectivement aux performances avant et après recuit.

Avant recuit, le rendement maximum - 11% est obtenu pour la cellule ayant une couche tampon d'In₂(S,O)₃ de 4 nm. En augmentant l'épaisseur, le rendement diminue progressivement, puis augmente lorsque la couche tampon mesure entre 13 et 18 nm. Ceci est

dû aux faibles Jsc et FF, alors même que les Voc sont eux très proches de la valeur mesurée pour la cellule de référence. On observe une baisse conséquente du Jsc ($\leq 25 \text{ mA/cm}^2$) pour les couches tampons les plus épaisses (13 et 18 nm), indiquant une diminution de la collecte des porteurs photo-générés. Ce n'est pas le cas pour les cellules ayant des couches tampons de 7 et 4 nm, dont les Jsc sont élevés, voire supérieurs à celui de la cellule de référence. Dans un cas comme dans l'autre, le FF mesuré va dépendre de la résistance parallèle. En effet, en analysant le Tableau 5-2, on constate que l'évolution des valeurs calculées pour cette résistance suit la même tendance que le FF, ce qui est théoriquement attendu [20]. Lorsque cette résistance est faible, cela signifie qu'il y a des pertes de courant importantes dans le dispositif, ce qui affecte donc le FF. Celui-ci atteint sa valeur la plus élevée – 65% pour la couche tampon de plus faible épaisseur, mais reste en dessous de celle de la cellule de référence – 76%. Pour les autres cellules, les faibles FF indiquent l'existence de recombinaisons importantes à la jonction. La qualité initiale de l'hétérojonction est donc très dépendante de l'épaisseur d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ déposée.

Après le recuit de 10 min à 200°C , l'ensemble des performances est amélioré, excepté pour la cellule $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -4 nm. Le rendement de cette cellule passe de 11% à 8,6%, essentiellement à cause de la perte significative de FF (65→52%). Parallèlement, le rendement maximum – 11,9% est mesuré pour la cellule ayant la couche tampon la plus épaisse. Pour cette cellule comme pour la cellule $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -13 nm, le rendement augmente avec le FF et le Jsc, initialement faibles. D'ailleurs, l'augmentation des résistances séries de ces cellules après recuit est compensée par celle de la résistance parallèle, témoignant de la diminution des pertes de courant. Le recuit permet une amélioration de la collecte des porteurs photo-générés et donc la qualité de la jonction.

Parallèlement, les couches tampons d' In_2S_3 synthétisées sur le même absorbeur mènent à des cellules ayant un comportement relativement différent. Avant recuit, l'ensemble des cellules montrent des FF faibles et inférieurs à ce qui a été mesuré pour la cellule de référence et pour les cellules $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Ces FF s'expliquent par les faibles Voc mesurés par rapport aux cellules $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, notamment pour les couches d'épaisseur élevée (17 et 10 nm). Il existe donc des phénomènes de recombinaison importants dans ces cellules.

Tableau 5-2 Influence de l'épaisseur sur les résistances série (Rs) et résistances parallèles (Rsh) des cellules $\text{CIGS}_{\text{EV}}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et $\text{CIGS}_{\text{EV}}/\text{In}_2\text{S}_3$.

Epaisseur (nm)	$\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$				In_2S_3			
	Avant recuit		Après recuit		Avant recuit		Après recuit	
	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
Ref. CdS	0,83	7,40E+04	-	-	-	-	-	-
18,2/17,2	3,2	7,30E+04	1,937	3,65E+06	3,4	2,70E+00	1,937	3,65E+06
13,4/10	0,8	6,40E+04	2,254	6,15E+05	2,6	2,60E+06	2,254	6,15E+05
6,4/7	0,2	5,50E+04	2,29	3,80E+05	3,00E-04	6,80E+04	2,29	3,80E+05
4,4/3	-	>E+05	18,29	1,20E+05	-	>E+05	18,29	1,20E+05

De plus, bien qu'elles présentent de faibles J_{sc} , ils ne sont pas équivalents à ceux mesurés pour les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. En effet, le gap optique des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ étant plus élevé (Cf Chapitre III), la collecte des porteurs photo-générés était supposée être meilleure dans les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Par conséquent, les J_{sc} des cellules devaient être plus élevés. Les meilleurs rendements sont obtenus pour les couches les plus fines (10,4% pour 7 nm d' In_2S_3). Le recuit permet d'augmenter les Voc, et donc passive en partie les centres de recombinaison présents à l'interface, mais ne permet pas d'améliorer les J_{sc} . Après cette étape, le rendement le plus élevé – 11,6% est obtenu pour la cellule CIGS/ In_2S_3 -7 nm.

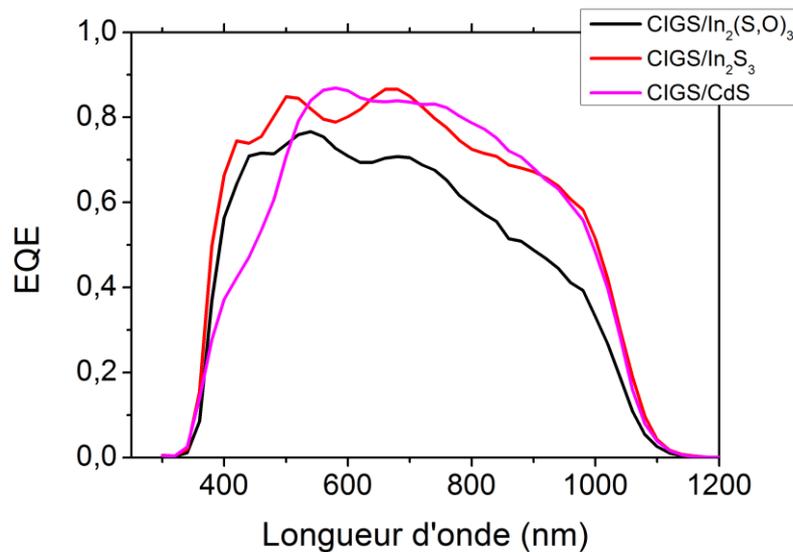


Figure 5.4 Rendement quantique externe des meilleures cellules CIGS_{EV}/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, CIGS_{EV}/ In_2S_3 et CIGS_{EV}/CdS.

La Figure 5.4 présente les rendements quantiques externes mesurés pour les trois types de dispositifs étudiés. Ces réponses spectrales montrent que les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et CIGS/ In_2S_3 ont une meilleure absorption que la cellule de référence aux faibles longueurs d'onde ($\lambda < 500$ nm), bien qu'elles présentent néanmoins un problème de collecte des porteurs. Dans le cas de la cellule CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, il existe des pertes significatives sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée, confirmant la difficulté à collecter les porteurs photo-générés. Pour les cellules CIGS/ In_2S_3 les pertes sont essentiellement dues aux interférences.

Discussion

L'analyse des performances montre que si l'on s'en tient uniquement au rendement, les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et CIGS/ In_2S_3 sont équivalentes. Pour autant, les performances indiquent que l'épaisseur optimale est différente suivant la couche tampon étudiée : 18,2 nm pour l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et 7 nm pour l' In_2S_3 . Dans notre étude, nous avons pu observer l'impact de l'épaisseur sur les performances, et en regard de nos premières observations (Cf Annexe 5-3), il apparaît que les couches tampons d'épaisseur inférieure à 20 nm mènent à des cellules de plus hauts rendements.

Par ailleurs, il existe de nombreuses limitations dans les cellules à base de sulfure d'indium que nous avons étudiées ici et qui ne sont pas directement liées à leur épaisseur. Les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ présentent d'importants problèmes de collecte. Le gap optique de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ étant plus élevé que celui de l' In_2S_3 , ce problème de collecte ne peut pas être attribué à un manque d'efficacité optique. En revanche, il est probablement dû à l'existence de défauts à l'interface. En dépit de ce problème, les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ présentent des Voc similaires, voire supérieurs à celui de la cellule de référence. Cela signifie que bien que des phénomènes de recombinaison existent, ils restent modérés, ce qui n'est pas possible par voie thermique. Une analyse des cellules par photoluminescence pourrait être intéressante pour quantifier les défauts.

Les cellules CIGS/ In_2S_3 montrent d'importantes limitations lorsque la couche tampon à une épaisseur supérieure à 10 nm. Dans ce cas, les performances sont faibles et le recuit est essentiel pour augmenter le rendement. Pour les couches tampons ayant de plus faibles épaisseurs (3 et 7 nm), le recuit de la cellule est sans intérêt puisque la qualité de la jonction est meilleure avant. De plus, les meilleures cellules permettent une amélioration de la collecte des porteurs photo-générés, alors même que paradoxalement leurs homologues contenant de l'oxygène - $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ ne permettent pas d'obtenir un tel résultat. Bien que l' In_2S_3 ait un gap théorique (2 eV [193]) plus faible que le CdS, il permet très souvent d'améliorer le rendement quantique aux faibles longueurs d'onde, voire parfois dans l'infrarouge [326][1][327]. Précisons néanmoins que les valeurs de gap optique reportées dans la littérature sont souvent supérieures à la valeur théorique présentée (Cf Annexe 3-1).

L'utilisation d'un recuit de 10 min à 200°C a permis une nette amélioration de la qualité de la jonction et des performances dans les deux types de cellules étudiés. La nécessité de passer par cette étape indique que des défauts existent à l'interface CIGS/couche tampon. Après recuit, les cellules sont très peu métastables (Cf Annexe 5-3.C) et atteignent des rendements de 11,9% avec l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et 12,1% avec l' In_2S_3 .

5.3.2.3. Influence de l'épaisseur des couches tampons en fonction de l'absorbeur

La Figure 5.5 présente les caractéristiques $J(V)$ de cellules CIGS_{ED}/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et CIGS_{ED}/ In_2S_3 pour deux épaisseurs différentes d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et d' In_2S_3 . L'analyse de la figure montre que les cellules ayant une couche tampon d'épaisseur élevée ont des caractéristiques $J(V)$ très éloignées de celle mesurée pour la cellule de référence CIGS_{ED}/CdS. Ces dernières présentent des FF et des Voc nettement en deçà des valeurs de référence, s'expliquant par l'existence de recombinaisons importantes dans les cellules. La caractéristique $J(V)$ de la cellule CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -18 nm présente également un « kink » entre 0,3 et 0,6 V. Ce phénomène se produit lorsque le photocourant dépend de la tension. La barrière qui se situe à l'interface absorbeur /couche tampon est photoactive et sa hauteur va dépendre de l'injection des porteurs. D'autre part, contrairement aux cellules à base d'absorbeur co-évoqué, les cellules les plus performantes sont obtenues avec des couches tampons de faible épaisseur. En effet, en diminuant l'épaisseur, il y a une augmentation des J_{sc} , qui atteignent même une valeur

de 34,2 mA/cm² pour la cellule CIGS_{ED}/In₂S₃. Les valeurs de Voc augmentent et se rapprochent de celui de la cellule de référence. Avant recuit, le meilleur rendement obtenu est de 9,8% (pour une cellule CIGS_{ED}/In₂S₃), alors que la cellule de référence présente un rendement de 11,3%.

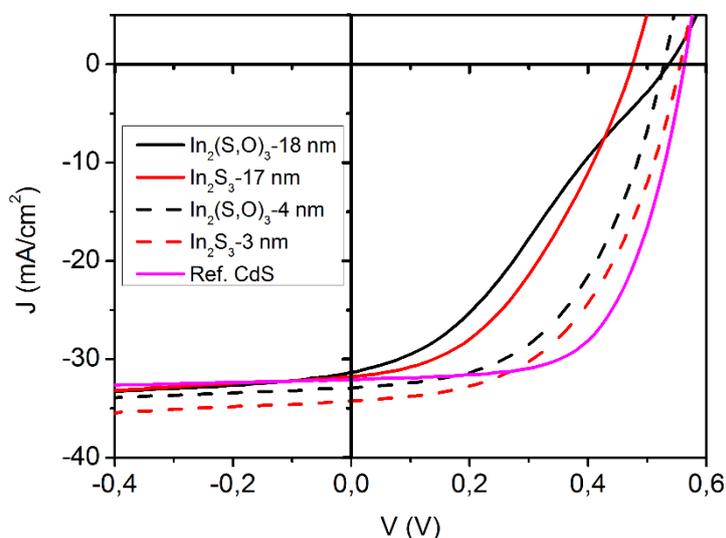


Figure 5.5 Influence de l'épaisseur des couches minces d'In₂(S,O)₃ et d'In₂S₃ sur les caractéristiques J(V) des cellules à base de CIGS électro-déposé.

Le Tableau 5-3 présente un récapitulatif des performances obtenues avant et après recuit. Le recuit permet d'augmenter l'efficacité des cellules de 0,9 à 2,9 points dans le meilleur des cas. Le meilleur rendement - 10,7% est obtenu pour la cellule CIGS_{ED}/In₂S₃-3 nm. Celui-ci est inférieur de 0,6 point par rapport à la référence CdS. Outre le rendement, il y a une augmentation globale des autres propriétés optoélectroniques. En particulier, on observe une augmentation significative des Voc des cellules ayant les couches tampons les plus épaisses, jusqu'à 60 mV pour la cellule CIGS_{ED}/In₂S₃-17 nm.

Tableau 5-3 Influence du recuit sur les performances des cellules CIGS_{ED}/In₂(S,O)₃ et CIGS_{ED}/In₂S₃.

Couche tampon	Epaisseur (nm)	η (%)	Avant recuit			Après recuit			
			Voc (mV)	Jsc	FF	η (%)	Voc (mV)	Jsc	FF
CdS	50	11,3	560	32,1	63	-	-	-	-
In ₂ (S,O) ₃	18,2	5,5	540	31,3	33	8,4	580	31,1	47
	4,4	9	530	33	52	10,2	550	32,2	58
In ₂ S ₃	17,2	6,5	480	31,8	43	7,4	540	31	44
	3	9,8	560	34,2	52	10,7	550	33,7	58

Les facteurs de forme sont eux aussi en progression, et ce pour l'ensemble des cellules étudiées. Globalement, de fortes similitudes existent donc entre les deux types de cellule étudiés et les écarts entre les performances des cellules de couches tampons d'épaisseurs similaires sont faibles. Cela se confirme avec l'analyse des rendements quantiques externes.

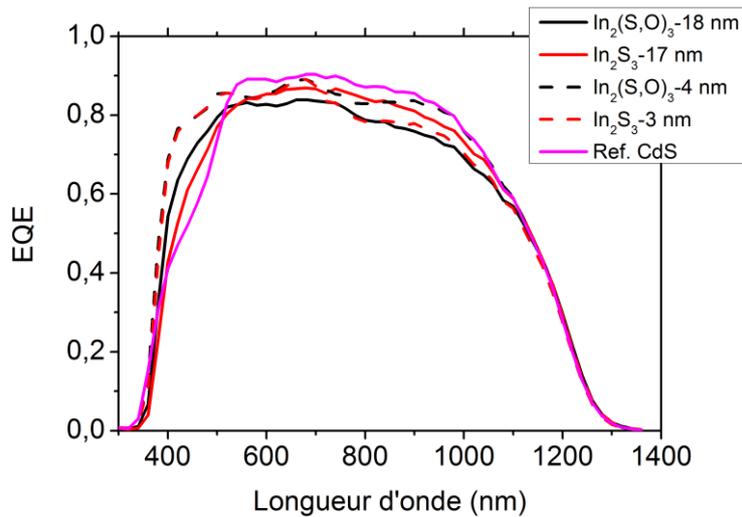


Figure 5.6 Influence de l'épaisseur des couches minces d'In₂(S,O)₃ et d'In₂S₃ sur les rendements quantiques des cellules à base de CIGS électro-déposé.

La Figure 5.6 présente le rendement quantique externe des cellules CIGS_{ED}/In₂(S,O)₃ et CIGS_{ED}/In₂S₃ aux deux épaisseurs étudiées. Comme précédemment, les deux couches tampons permettent une meilleure absorption aux faibles longueurs d'onde. Cependant, le gain n'est pas forcément significatif pour les cellules ayant des couches tampons d'épaisseur élevée et il est rapidement compensé par les pertes dans le proche infrarouge et le visible. En effet, les pertes observées sont liées à une diminution de la collecte des porteurs de charge, et le phénomène est plus accentué pour la cellule CIGS_{ED}/In₂(S,O)₃-18 nm, bien qu'il soit observable pour toutes les cellules. Un constat similaire avait été fait lors de l'étude des cellules CIGS_{EV}. En revanche, celles ayant des couches tampons de faibles épaisseurs présentent un bien meilleur rendement quantique dans l'UV, bien qu'il y ait encore des pertes dans le visible et l'infrarouge. Une autre observation importante concerne les interférences de la réponse spectrale. Dans les cellules CIGS_{ED}, elles sont de plus faible amplitude et leur nombre est moins important. Ceci est dû à la plus faible rugosité des absorbeurs électro-déposés.

Discussion

En comparant les deux absorbeurs, la première distinction fondamentale qui existe concerne l'épaisseur optimale permettant d'obtenir le meilleur rendement. Sur les cellules CIGS_{EV}, les épaisseurs d'In₂(S,O)₃ et d'In₂S₃ qui permettent d'obtenir les meilleures performances sont de 18 nm et 7 nm respectivement. Dans le cas des cellules CIGS_{ED}, les meilleures performances ont été obtenues pour les couches tampons les plus fines – 4 nm pour les cellules CIGS_{ED}/In₂(S,O)₃ et 3 nm pour CIGS_{ED}/In₂S₃. Cependant, seules deux épaisseurs ont été étudiées pour chaque couche tampon et il est donc possible que la valeur optimale puisse être située dans une gamme d'épaisseur complètement différente ou intermédiaire. La différence de comportement entre les deux types de cellules peut non seulement s'expliquer par la différence de composition de leur absorbeur respectif, mais aussi par la différence de gap qui en résulte. Il existe néanmoins de nombreuses similitudes entre ces cellules, suivant la couche tampon utilisée :

Les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ présentent quatre caractéristiques essentielles. La première est d'avoir des J_{sc} plus faibles que ceux mesurés pour les cellules de référence, indiquant une mauvaise collecte de porteurs. Ceci est surprenant car initialement, c'est pour cette raison que l'insertion d'oxygène a été envisagée. Cependant, ces cellules présentent globalement de meilleurs V_{oc} que ceux mesurés pour les cellules CIGS/ In_2S_3 , ce qui indique que la baisse de photocourant est compensée par une diminution des recombinaisons dans la cellule. Des caractérisations électriques approfondies (Ex : photoluminescence) doivent être réalisées pour pouvoir identifier plus précisément les phénomènes qui se produisent à la jonction. Enfin, et c'est sans doute le plus important, ces cellules présentent un rendement de conversion quel que soit l'absorbeur considéré.

À la différence des cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, les cellules CIGS/ In_2S_3 possèdent de meilleurs J_{sc} que les cellules standards lorsqu'elles sont optimisées. Notons cependant, qu'en dépit de cela, ces cellules présentent néanmoins quelques pertes optiques dans la région visible-proche infrarouge lorsque l'absorbeur est électro-déposé. Tout comme les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, elles ont beaucoup de défauts à la jonction et le recuit est indispensable pour obtenir des performances similaires à celles de la cellule de référence.

5.3.3. Conclusion

Dans cette section, nous avons démontré que l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisé par PEALD était un matériau viable en tant que couche tampon dans les cellules à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. Nous avons mis en évidence les difficultés à obtenir des cellules efficaces à partir du procédé PEALD qui avait été optimisé lors de l'étude matériau. Après les premiers rendements obtenus, il s'agissait d'optimiser l'épaisseur déposée afin d'augmenter les performances. Des différences importantes sont apparues entre les cellules CIGS/ In_2S_3 et CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Parmi elles, il a été surprenant de constater que la collecte des porteurs photo-générés est meilleure dans les cellules CIGS/ In_2S_3 que dans les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, mais cet inconvénient est compensé par leurs bons V_{oc} , qui se positionnent au même niveau que celle de la cellule de référence. Dans les deux types de cellule, la qualité de la jonction a dû être améliorée par l'utilisation d'un recuit. Finalement, les meilleurs rendements sont obtenus pour une couche tampon d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ de 18 nm – 11,9% et une couche d' In_2S_3 de 7 nm – 12,1%, alors même que la cellule de référence présentait un rendement de 13,5%. À l'issue de cette étude, le matériau qui doit être encore optimisé permet néanmoins d'obtenir des rendements du même ordre de grandeur que les cellules standards. Cela montre qu'avec un contrôle précis des paramètres opératoires, l'ALD assistée par plasma peut être utilisé pour réaliser des couches tampons pour les cellules photovoltaïques à base de CIGS.

5.4. Cellules photovoltaïques Mo/CIGS/Zn(O,S)-ALD/ZnO/ZnO:Al

5.4.1. Etat de l'art : Influence de la composition du Zn(O,S) sur les performances des cellules CIGS/Zn(O,S)-ALD

Lorsqu'il est synthétisé par ALD, la plupart des groupes qui étudient le Zn(O,S) réalisent une étude en variant sa composition [154][197][275][264][328][82][329]. Ainsi, l'influence de ce paramètre sur les propriétés optoélectroniques des cellules a déjà été largement étudiée. Cela s'explique par la nécessité de trouver la composition du Zn(O,S) qui permettra d'obtenir un l'alignement de bande (bande de conduction) optimal à l'interface CIGS/couche tampon, essentiel à l'obtention du rendement maximum. La Figure 5.7 résume les performances obtenues lors de ces différentes études. L'analyse de cette figure montre que les propriétés de cellules sont relativement dispersées suivant le groupe et suivant la composition de Zn(O,S) étudiée. Bien évidemment, elles dépendent beaucoup du réacteur utilisé et de l'absorbeur. Globalement, les meilleures performances sont obtenues pour des rapports $H_2S/(H_2O+H_2S)$ situés entre 10 et 20%, avec une exception pour Kobayashi *et al* qui atteignent un rendement maximum avec un rapport de 27%. La plupart des groupes observent donc cette fenêtre de composition intermédiaire dans laquelle il y a une amélioration des performances opto-électroniques.

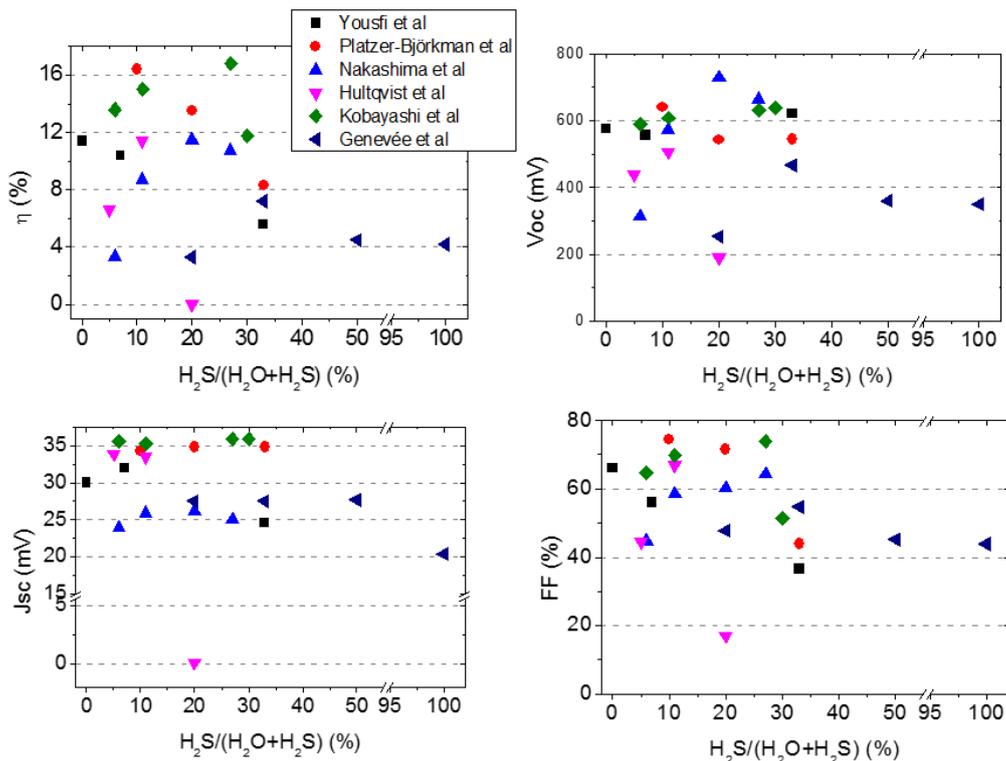


Figure 5.7 Influence de la composition du Zn(O,S) sur les performances des cellules CIGS/Zn(O,S) [154][197][275][264][328][82].

Platzer *et al* ont démontré que la gamme de rapports $H_2S/(H_2O+H_2S)$ qui respectait les conditions ($0 \leq \Delta E_C \leq 0,4$ eV) était située entre 10 et 20%, ce qui correspond en général à des rapports S/Zn situés entre 0,28 et 0,7. D'ailleurs, ils montrent que lorsque le rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ est égal à 20%, l'offset de bande de conduction vaut 0,7 eV, ce qui bloque déjà le transport des électrons. Mais cela reste dépendant des autres paramètres du procédé. En poursuivant l'analyse de la Figure 5.7, on voit que le rendement des cellules suit la même tendance que le facteur de forme, ce qui indique que les cellules CIGS/Zn(O,S) sont limitées par les recombinaisons. Dans certains cas, le V_{oc} peut également être affecté. Cependant, ces cellules ont la particularité d'avoir des J_{sc} supérieurs à ceux des cellules de référence, car le Zn(O,S) a un gap supérieur à celui du CdS. Le record du monde pour les cellules de cette fabrication est de 18,5% (Zimmermann *et al*), suivis par Kobayashi *et al* – 18,3%. Parmi les groupes présentés ci-dessous, ces derniers sont les seuls, à faire des post-traitements (recuit et Light soaking). Le point commun à toutes ces études est la température de dépôt, qui se situe dans une gamme très restreinte, 120-125°C, excepté pour Genevée *et al* ($T_{dep} = 220^\circ C$). À notre connaissance, le choix de ces températures de dépôt n'a jamais été explicité ou même justifié. Notre objectif est de comprendre s'il y a une raison à cela et sinon de proposer une ou plusieurs alternatives.

Dans la section 5.4.2, nous réaliserons une étude par variation de la composition du Zn(O,S), qui aura pour objectif de qualifier le réacteur ALD d'étude. L'originalité de ce travail sera présentée dans la section 5.4.3, où nous étudierons l'influence de la température de croissance sur les performances, mais également sur les phénomènes d'interdiffusion qui se produisent à l'interface CIGS/Zn(O,S).

5.4.2. Influence du rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$

Dans cette section, nous allons explorer l'optimisation des cellules CIGS/Zn(O,S) par variation de la composition du Zn(O,S).

Tableau 5-4 Paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S)-ALD utilisées dans les cellules CIGS de cette étude en variant leur composition.

Paramètres	CIGS _{EV} /Zn(O,S)	CIGS _{ED} /Zn(O,S)
T_{dep}	160°C	160°C
Précurseurs	DEZ, H ₂ S, H ₂ O	DEZ, H ₂ S, H ₂ O
Séquence ALD	$ZnO = \{DEZ/N_2/H_2O/N_2 = 0,1/5/0,1/5\} \cdot n$ $ZnS = \{DEZ/N_2/H_2S/N_2 = 0,1/5/0,1/5\}$ Avec $n = \{4,6,8,10\} \rightarrow ZnS\% = \{20; 14; 11; 9\}\%$	
	Avec $n = \{3, 4, 6, 8, 10, 15\} \rightarrow ZnS\% = \{25; 20; 14; 11; 9; 6\}\%$	
Substrat	CIGS _{EV}	CIGS _{ED} + décapage KCN
Post-traitements	Recuit 10 min à 200°C + 1h sous illumination	1h sous illumination
Epaisseurs	{26 ; 27 ; 36 ; 36} nm	{8 ; 27 ; 27 ; 28 ;30 ;28} nm

Dans la première partie de la section, nous étudierons l'influence de la composition du Zn(O,S) sur les performances et parallèlement le comportement métastable des cellules. Dans la deuxième partie, nous étudierons l'influence de l'absorbeur sur les propriétés optoélectroniques. Le Tableau 5-4 présente les paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S) utilisées dans les cellules CIGS de cette étude. Les dépôts ont été réalisés sur des absorbeurs co-évaporés et électrodéposés. Les épaisseurs sont reportées par ordre de composition.

5.4.2.1. Analyse des performances et métastabilités

La Figure 5.8 présente l'influence du rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ sur les performances des cellules CIGS/Zn(O,S) avant et après 1 heure sous illumination. Toutes les cellules ont subi un recuit. La cellule de référence a un rendement de 15,8%, tandis que le meilleur rendement obtenu pour les cellules CIGS/Zn(O,S) – 14,9% - est obtenu pour un rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ égal à 14%. Par ailleurs, plusieurs observations importantes ressortent de l'analyse de cette figure. La première étant qu'en augmentant le nombre de cycles ZnS, les Voc et FF des cellules augmentent puis diminuent en passant par une valeur maximale, alors que le Jsc lui diminue très faiblement entre 9 et 14% de cycles ZnS, puis significativement au-delà de ces valeurs.

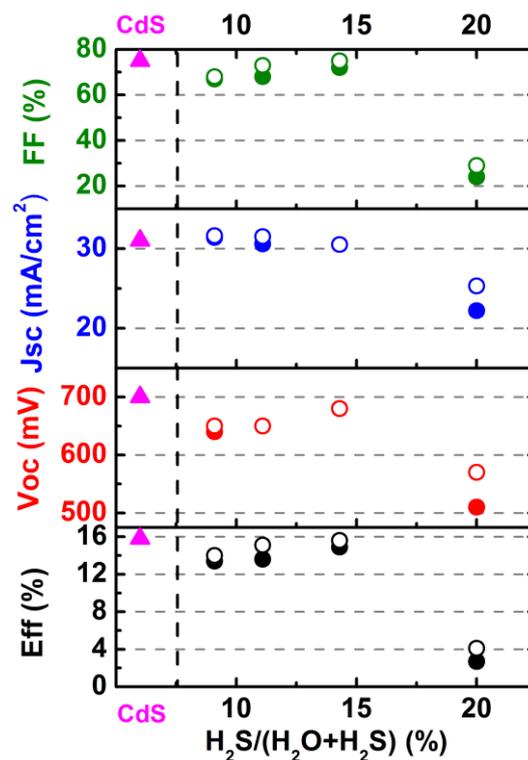


Figure 5.8 Influence du rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ sur les performances des cellules CIGS_{EV}/Zn(O,S) avant (cercles pleins) et après (cercles vides) illumination pendant 1 heure.

Bien que ces propriétés ne passent pas par leurs valeurs maximales au même rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$, elles atteignent leur optimum dans la zone de composition intermédiaire.

Cependant, à l'extérieur de cette zone, les performances diminuent significativement, comme on peut l'observer pour la cellule CIGS/Zn(O,S)-20%. Les pertes de performances sont probablement dues au mauvais alignement de bande à l'interface CIGS/Zn(O,S). Plus spécifiquement, entre 9 et 14% de cycles ZnS, l'augmentation du rendement est due à une diminution des recombinaisons dans la cellule (V_{oc} et $FF \nearrow$). Entre 14 et 20% de cycles ZnS, la baisse du rendement s'explique par l'augmentation des recombinaisons (V_{oc} et $FF \searrow$) dans la cellule, et par la diminution de la collecte des porteurs photo-générés ($J_{sc} \searrow$). Le cas de la cellule CIGS/Zn(O,S)-20% est très particulier. En effet, cette cellule a un comportement bloquant, ce qui explique les très faibles valeurs mesurées pour le V_{oc} , le FF et surtout le J_{sc} .

L'effet light soaking peut être observé pour l'ensemble des cellules, comme l'indique l'augmentation du facteur de forme. Ces métastabilités s'expliquent en partie par l'absence de décapage avant la synthèse de la couche tampon, mais peuvent être dues à l'existence d'une seconde barrière proche de la jonction. Celle-ci limiterait le transport des photoélectrons [62][330][331][332]. À l'issue de ce traitement, la zone intermédiaire de composition du Zn(O,S) présentant les meilleurs rendements de cellule est identique. La cellule CIGS/Zn(O,S)-14% atteint un rendement de conversion de 15,6%.

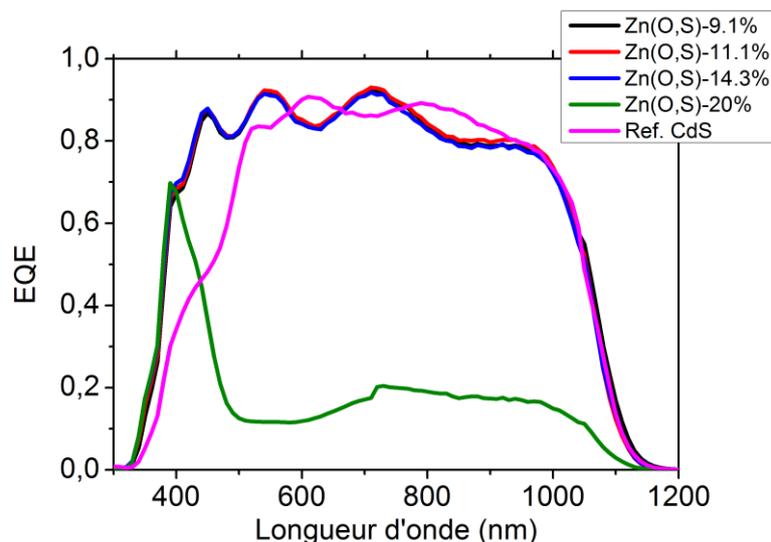


Figure 5.9 Influence du rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ sur les rendements quantiques externes des cellules $CIGS_{EV}/Zn(O,S)$.

La Figure 5.9 présente l'influence du rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ sur le rendement quantique des cellules CIGS/Zn(O,S). Les réponses spectrales des cellules indiquent que l'absorption du CIGS est meilleure dans la partie UV-Visible. Les échantillons ont des réponses spectrales très similaires, excepté l'échantillon CIGS/Zn(O,S)-20% dont le comportement bloquant limite significativement la collecte des photoélectrons. D'un autre côté, les réponses spectrales des autres dispositifs présentent un certain nombre d'oscillations, indiquant la nécessité d'utiliser une couche antireflet pour éviter les pertes optiques.

Discussion - Qualification du réacteur

L'étude que nous avons réalisée avait pour objectif de nous positionner par rapport à la littérature existante. Les résultats que nous avons obtenus ici confirment bien l'existence de la zone de composition intermédiaire dans laquelle les performances sont améliorées. Bien qu'une étude plus approfondie de l'interface soit préférable pour confirmer que l'alignement de bande est meilleur dans cette zone, les résultats le suggèrent fortement. Le procédé que nous avons mis en place est donc adapté à la fabrication de cellules CIGS/Zn(O,S) efficaces et dont les rendements sont comparables à ceux des cellules de référence.

5.4.2.2. Influence de l'absorbeur sur les performances de cellules

La Figure 5.10 présente l'influence du rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ sur les performances des cellules CIGS_{ED}/Zn(O,S) avant (cercles pleins) et après (cercles vides) illumination pendant 1 heure. L'évolution générale des performances est très contrastée par rapport à celle qui a été observée pour les cellules CIGS_{EV}/Zn(O,S). La première différence notable est observée pour les cellules à rapport $H_2S/(H_2O+H_2S) < 10\%$, dont les performances restent très élevées en dépit de l'écart de composition du Zn(O,S) par rapport à la zone intermédiaire (Rappel 11-14% de cycles ZnS). La seconde différence significative concerne le rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ à partir duquel les performances des cellules commencent à chuter de façon significative.

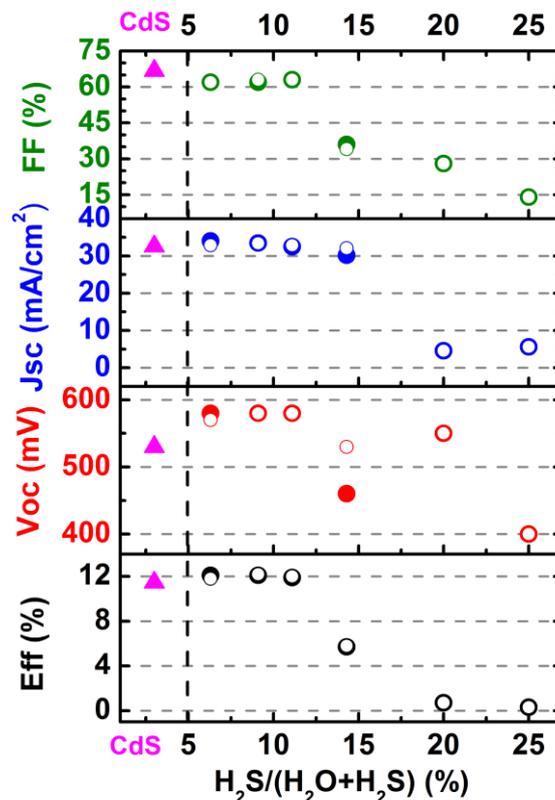


Figure 5.10 Influence du rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ sur les performances des cellules CIGS_{ED}/Zn(O,S), avant (cercles pleins) et après (cercles vides) illumination pendant 1 heure.

Ici, elle se produit beaucoup plus tôt (à 14% de cycles ZnS) que pour les cellules à base d'absorbeur co-évaporé. Cette diminution s'effectue en deux phases. Elle commence par une dégradation significative du FF et du Jsc entre 11 et 14% de cycles ZnS, puis s'intensifie entre 14 et 25% de cycles ZnS, suite à la chute du Voc. Durant la première phase, la chute de performance s'explique par une dégradation de la collecte des porteurs photo-générés, alors que durant la seconde phase, les recombinaisons sont très importantes dans les cellules. Les résultats observés ici sont d'ailleurs en parfait accord avec les rendements quantiques externes des cellules. Celles-ci sont présentées sur la Figure 5.11. Ainsi, les réponses spectrales des cellules présentant les meilleures performances – rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ situé entre 6 et 11% - se superposent. Un gain important est observé aux faibles longueurs d'onde et en parallèle peu de pertes sont observées dans l'UV-Vis. En revanche, à 14% de cycles ZnS, le rendement quantique externe diminue sur la quasi-totalité de la gamme de longueurs d'onde étudiée, confirmant que la collecte des photoélectrons est moins importante. Pour les échantillons plus riches en soufre, l'acquisition n'a pas été possible.

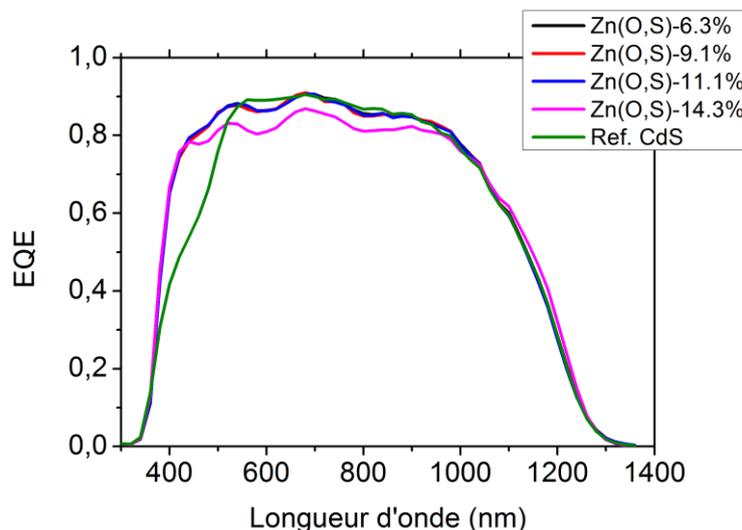


Figure 5.11 Influence du rapport $H_2S/(H_2O+H_2S)$ sur les rendements quantiques externes des cellules CIGS_{Ed}/Zn(O,S).

D'autre part, on peut voir que les propriétés optoélectroniques des deux meilleures cellules CIGS/Zn(O,S) sont équivalentes, voire pour la plupart meilleures que celles de la cellule de référence. En effet, les cellules CIGS/Zn(O,S)-6% et CIGS/Zn(O,S)-9% présentent toutes les deux des rendements de conversion de 12,1%. Le Voc de ces cellules est meilleur que celui de la cellule de référence, indiquant que dans des conditions de dépôt optimales les recombinaisons y sont moins importantes. En revanche, leurs FF sont moins élevés et tout comme pour les cellules CIGS_{EV}/Zn(O,S), il suit exactement la même tendance que le rendement. Cela signifie que la jonction des cellules CIGS/Zn(O,S) est de moins bonne qualité que celle des cellules de référence. D'autre part, après une heure sous illumination, les performances de ces cellules ne subissent pas de changement significatif, indiquant qu'elles ne présentent pas d'effet light soaking, et donc ne sont pas métastables. Aucun recuit n'a donc été envisagé pour ces cellules.

Composition de l'absorbeur

Suivant le type d'absorbeur utilisé, les propriétés optoélectroniques des cellules sont différentes. Ainsi, alors que la zone de composition du Zn(O,S) favorable à l'obtention de cellules ayant de bonnes performances est située entre 11% et 14% de cycles ZnS pour les cellules CIGS_{EV}, celle-ci est décalée vers les échantillons pauvres en soufre pour les cellules électro-déposées. D'ailleurs sur ces échantillons, il n'a pas été possible d'observer la baisse de performance attendue pour les faibles nombre de cycles ZnS. Ceci est dû à la différence de composition entre les deux types d'absorbeurs. En effet, alors que les absorbeurs co-évacués ne contiennent pas de soufre, ceux synthétisés par électro-dépôt puis recuit en contiennent et en grande proportion. Cette différence de composition influence le gap des cellules : les cellules CIGS_{ED} ont un gap plus faible que les cellules CIGS_{EV}, donc elles absorbent plus aux hautes longueurs d'onde. Cela modifie par la suite la composition de la couche tampon qui permet d'obtenir l'alignement de bande optimal. C'est donc l'augmentation du gap de l'absorbeur associée à la présence de soufre qui permet l'augmentation des rendements pour les couches tampons pauvres en soufre. À notre connaissance il n'existe pas d'étude présentant ce type de résultat dans la littérature. En revanche, Sharbati *et al* ont montré que lorsque le rapport GGI et donc le gap de l'absorbeur augmentait, la gamme de composition de Zn(O,S) permettant d'obtenir des rendements de conversion était plus étendue [333]. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi la zone de composition favorable est plus étendue pour les cellules à base d'absorbeur électro-déposé.

5.4.3. Influence de la température de dépôt

L'étude réalisée dans cette section a fait l'objet d'un proceeding intitulé « Temperature effect during Atomic Layer Deposition of Zinc Oxysulfide –Zn(O,S) buffer layers on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ synthesized by co-evaporation and electro-deposition techniques » à l'occasion de la conférence PVSC-IEEE 2015 et est actuellement en cours de publication.

Dans le chapitre IV, nous avons démontré qu'il existait une gamme de température – 160-180°C dans laquelle les couches minces de Zn(O,S) synthétisées par ALD subissaient des changements de propriétés significatifs, notamment en termes de propriétés optiques, électriques et structurales, à composition – S/(O+S) constante. Par conséquent, la température de croissance du Zn(O,S) pourrait jouer un rôle crucial sur les propriétés de la jonction et notamment sur les mécanismes d'interdiffusion qui s'y produisent. Ceux-ci sont en effet connus pour améliorer les propriétés des cellules [327]. Dans la première partie de cette étude, nous étudierons les performances des cellules CIGS/Zn(O,S) en fonction de la température de croissance du Zn(O,S). Pour cela, deux absorbeurs différents – co-évacués et électro-déposés seront utilisés. Par la suite, une analyse de composition de l'hétéro-interface sera réalisée par Spectroscopie d'Emission Optique par Décharge Luminescente (GDOES – *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) afin de déterminer précisément les mécanismes induits par celle-ci.

5.4.3.1. Analyse des performances

Le Tableau 5-5 présente les paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S) synthétisées par ALD sur des substrats de CIGS co-évaporé et électrodéposé en variant la température de dépôt. Un recuit de la cellule complète et une mesure J(V) après 1 heure sous illumination ont été réalisés.

Tableau 5-5 Paramètres de croissance des couches minces de Zn(O,S)-ALD utilisées dans les cellules CIGS de cette étude en variant leur température.

Paramètres	CIGS _{EV} /Zn(O,S)	CIGS _{ED} /Zn(O,S)
T _{dep}	120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260°C	
Précurseurs	DEZ, H ₂ S, H ₂ O	
Séquence ALD	ZnO = {DEZ/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = 0,1/5/0,1/5 s} · 6 ZnS = {DEZ/N ₂ /H ₂ S/N ₂ = 0,1/5/0,1/5 s} ZnS% = {25; 20; 14; 11; 9; 6}%	
Substrat	CIGS _{EV} et CIGS _{ED} + décapage KCN	
Epaisseurs	28 nm (120°C), 28 nm (140°C), 25 nm (160°C), 24 nm (180°C), 20 nm (200°C), 18 nm (220°C), 22 nm (240°C) et 18 nm (260°C)	

Les Figure 5.12.a et 5.12.b présentent l'influence de la température de dépôt sur les performances des cellules CIGS_{ED}/Zn(O,S) et CIGS_{EV}/Zn(O,S) avant et après recuit.

Sur la Figure 5.12.a, le facteur de forme et le rendement suivent la même évolution en fonction de la température et atteignent leurs valeurs maximales à T_{dep} = 220°C ($\eta_{max} = 12,8\%$). Entre 200 et 220°C, l'augmentation de ces paramètres s'explique par l'existence de mécanismes d'interdiffusion à l'interface CIGS/Zn(O,S). Il a déjà été prouvé que de tels mécanismes pouvaient augmenter les performances des cellules CIGS. La gamme de température 140-160°C semble aussi favorable à l'obtention de cellules ayant de bonnes performances. Les bonnes performances obtenues dans cette région pourrait être dues aux propriétés du Zn(O,S). En effet, dans le chapitre IV, nous avons démontré qu'il existait une gamme de température (T_{dep} = 160 – 180°C pour un rapport H₂S/(H₂O+H₂S) = 9%) dans laquelle les propriétés structurales, optiques et électriques s'amélioraient de façon significative - faibles résistivités (10⁻² Ω.cm), concentrations de porteur élevées (> 10¹⁹ cm⁻³) et gaps optiques élevés (E_{g,opt} > 3,16 eV). Par conséquent, ici, l'augmentation du FF, du J_{sc} et du rendement dans cette gamme pourrait être expliquée par les propriétés favorables du Zn(O,S). Le déplacement de cette fenêtre de température dans la gamme 140-160°C peut certainement être attribué au taux de soufre plus élevé lors de la synthèse du Zn(O,S). Pour rappel, il est de 14%. En revanche, en dehors de ces deux régions i.e. 140-160°C et 200-220°C, on observe une diminution globale des performances. À T_{dep} = 180°C, la diminution du J_{sc} et du FF indique que la cellule présente un problème de collecte de porteurs photo-générés. La qualité de la jonction est également moins bonne. À partir de T_{dep} = 240°C, toutes les propriétés optoélectroniques diminuent, sans exception. Aux problèmes de collecte s'ajoute une augmentation des recombinaisons.

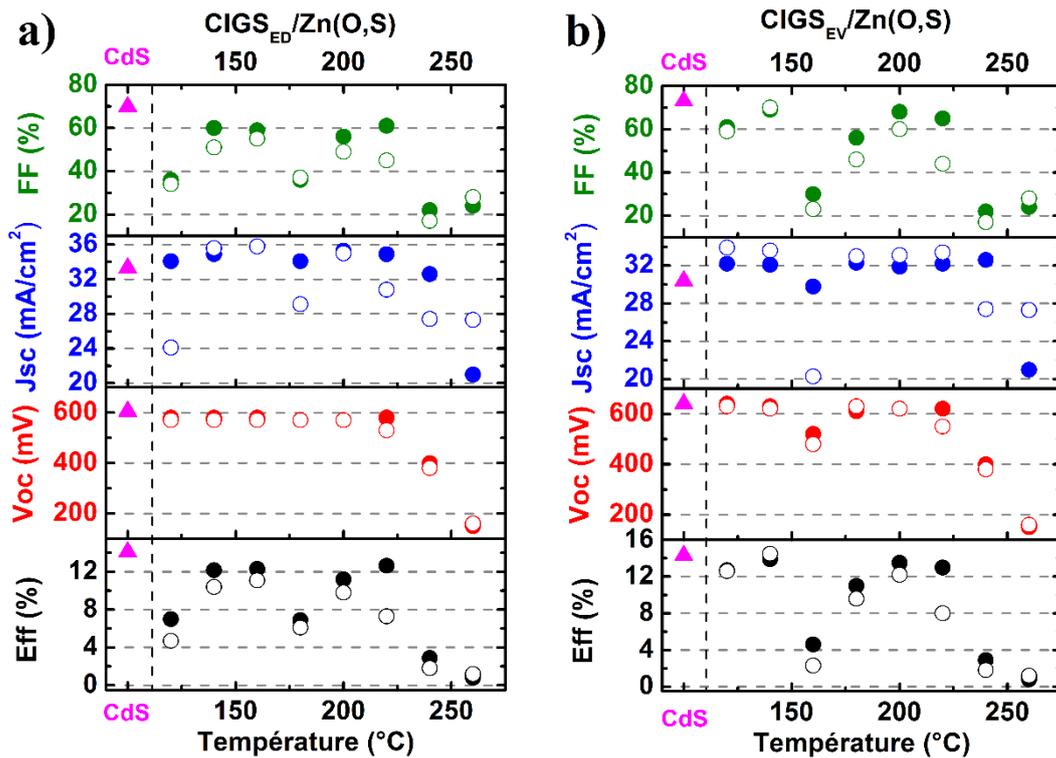


Figure 5.12 Influence de la température de croissance du Zn(O,S) sur les propriétés optoélectroniques des cellules à base d'absorbeur a) électro-déposé et b) co-évoqué, avant (cercles pleins) et après (cercles vides) recuit.

L'analyse de la Figure 5.12.b montre que si l'on considère l'ensemble de la gamme de température, le rendement maximum obtenu pour les cellules CIGS_{EV}/Zn(O,S) est de 13,9% à $T_{\text{dep}} = 140^{\circ}\text{C}$. La différence d'optimum observé en comparaison des cellules à base d'absorbeur électro-déposé est très probablement due à leur différence de composition. En effet, lorsque la température de croissance du Zn(O,S) augmente, sa concentration en soufre suit la même tendance, ce qui affecte l'alignement de bande optimal à l'interface CIGS/Zn(O,S). D'autre part, le nombre de recombinaisons dans ces cellules est très dépend à la température puisque contrairement aux cellules à base d'absorbeur électro-déposé, le Voc suit également les mêmes évolutions que le Jsc et le FF. Même en considérant toutes ces différences, le rendement et le facteur de forme suivent la même tendance, indiquant qu'il existe deux fenêtres de température optimales pour les cellules CIGS/Zn(O,S) et ce, quel que soit l'absorbeur considéré. Pour l'heure, le choix d'utiliser une température de croissance de 120°C , comme reporté dans la littérature, pour le Zn(O,S) ne semble pas s'expliquer. Après le recuit, les performances des cellules CIGS_{ED}/Zn(O,S) diminuent, ce qui est cohérent avec l'absence de comportement métastable. Pour les cellules CIGS_{EV}/Zn(O,S), le seul effet positif est observé à $T_{\text{dep}} = 140^{\circ}\text{C}$ ($14,3 \rightarrow 14,5\%$ de rendement), ce qui correspond à la cellule qui présentait le rendement de conversion maximum avant l'étape de recuit. Pour les autres cellules, la dégradation des performances est due à une détérioration de la qualité de la jonction. Le Tableau 5-6 présente un récapitulatif des résistances calculées.

Tableau 5-6 Influence de la température de croissance du Zn(O,S) sur les résistances série (Rs) et parallèle (Rsh) des cellules CIGS_{ED}/Zn(O,S) et CIGS_{EV}/Zn(O,S),

	Avant recuit				Après recuit			
	CIGS _{ED}		CIGS _{EV}		CIGS _{ED}		CIGS _{EV}	
	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (Ω.cm ²)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (Ω.cm ²)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (Ω.cm ²)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (Ω.cm ²)
Ref. CdS	0,02	1161	0,15	1073	-	-	-	-
Zn(O,S)-120°C	1,39	1406	0,0003	942	1,10	862	0,00004	924
Zn(O,S)-140°C	0,33	1260	0,02	1216	2,70	987	0,01	1574
Zn(O,S)-160°C	0,21	1084	0,34	151	1,25	16590	1,30	796
Zn(O,S)-180°C	0,09	1232	0,0005	1225	1,11	514	0,00005	2517
Zn(O,S)-200°C	0,35	1579	1,05	1216	1,36	694	0,81	725
Zn(O,S)-220°C	0,98	872,8	0,32	1110	9,38	259	1,58	1250
Ref. CdS 2	2,9	958	3,07	1764	-	-	-	-
Zn(O,S)-240°C	5,7	1410	-	-	-	-	-	-
Zn(O,S)-260°C	-	-	-	-	-	-	-	-

Les bonnes performances observées dans la gamme de température basse peuvent s'expliquer par les propriétés favorables que confère le Zn(O,S) à la jonction. Cependant, aucune preuve n'a été reportée pour l'heure sur une amélioration des performances des cellules CIGS/Zn(O,S) grâce à des mécanismes d'interdiffusion. Par conséquent, dans la prochaine section, une étude de la composition de la jonction des cellules CIGS_{EV}/Zn(O,S) sera réalisée au moyen d'une analyse élémentaire par GDOES. Cette analyse est réalisée avant toute étape de recuit.

5.4.3.2. Etude des mécanismes d'interdiffusion

Pour les besoins de l'étude, la surface de l'absorbeur en CIGS a été gravée dans une solution HBr/Br₂ afin de réduire sa rugosité. Par la suite, un décapage KCN a été réalisé. Les couches tampons de Zn(O,S) sont synthétisées dans les mêmes conditions que précédemment et la cellule est terminée par le même procédé. Dans cette étude, les rapports d'intensité moyens ont été calculés à partir des profils. Suivant la région analysée, ces valeurs représentent une moyenne de 50 à 200 points. La Figure 5.13 présente les profils GDOES normalisés de la jonction des cellules CIGS_{EV}/Zn(O,S) pour des température de croissance du Zn(O,S) situées entre 120 et 220°C. L'analyse de la figure met en évidence les tendances suivantes : (1) une augmentation graduelle de l'intensité d'indium, (2) un lissage des profils du cuivre, du gallium et du sélénium, ainsi qu'une (3) modification significative du profil du soufre et (4) de la concentration de sodium avec la température de synthèse du Zn(O,S).

Comme la surface de l'absorbeur a été gravée et qu'une faible interdiffusion entre le soufre et le sélénium est généralement observée, nous avons considéré l'interface CIGS/Zn(O,S) comme le croisement entre leurs profils. Pour étudier les phénomènes d'interdiffusion dans la région proche de l'interface, deux zones d'intérêt ont été étudiées sur chaque échantillon. La première région se situe du côté Zn(O,S) de l'interface. Il s'agit de l'aire située entre le maximum d'intensité du profil du soufre et le croisement S/Se. La seconde région

se situe du côté CIGS de l'interface. Elle est délimitée par l'aire située entre le maximum d'intensité de l'indium et le croisement S/Se.

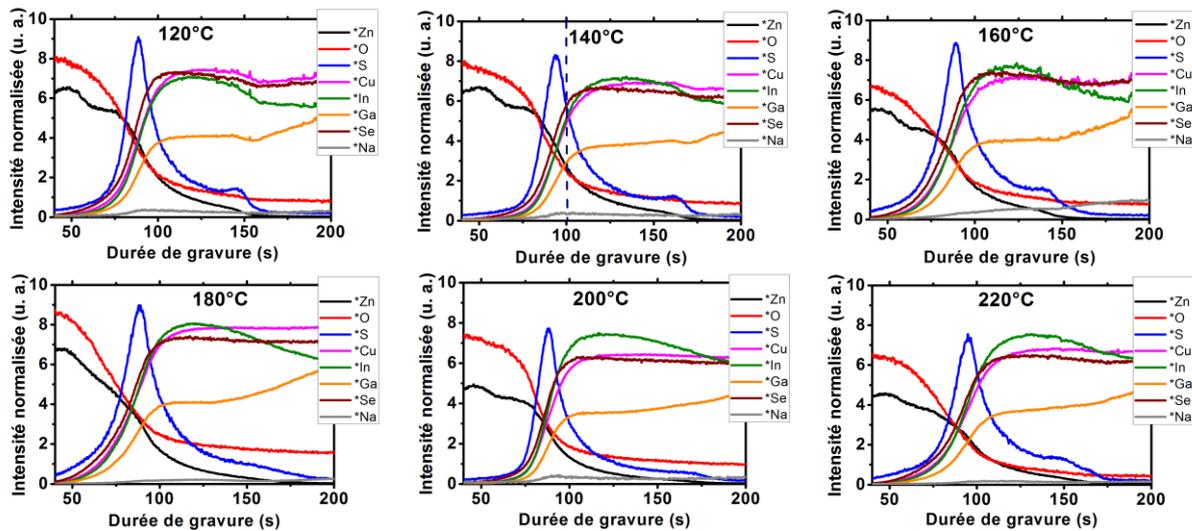


Figure 5.13 Profils GDOES normalisés de la jonction des cellules CIGS_{EV}/Zn(O,S) pour des température de croissance du Zn(O,S) situées entre 120 et 220°C. À 140°C, la ligne en pointillé désigne la position de l'interface CIGS/Zn(O,S).

La Figure 5.14 présente l'influence de la température du Zn(O,S) sur les rapports moyens d'intensité Cu/Zn, S/Zn et Na/Zn – côté Zn(O,S) (Figure 5.14.a) et Cu/(Ga+In), Ga/(Ga+In) et Na/(Ga+In) - côté CIGS (Figure 5.14.b). L'augmentation globale du rapport moyen Cu/Zn indique que la couche tampon de Zn(O,S) s'enrichit en cuivre lorsque sa température de croissance augmente. En effet, nous supposons que la concentration de zinc reste constante puisque cet élément diffuse généralement très peu dans le CIGS [334][335]. En parallèle, le rapport moyen d'intensité Cu/(In+Ga) décroît de façon conséquente du côté CIGS de la jonction. Cependant, il n'est pas possible de discriminer complètement les effets du cuivre de l'augmentation d'intensité de l'indium (voir Figure 5.13). Abou-Ras *et al* ont montré qu'augmenter la température de dépôt de la couche tampon était une méthode efficace pour intensifier la diffusion du cuivre de la surface du CIGS à la couche tampon à la jonction CIGS/In₂S₃ [327]. Au contraire, l'indium suit la tendance opposée et remplace le cuivre aux lacunes situées dans le CIGS. Dans leur cas, la diffusion du cuivre est facilitée, car le cuivre peut facilement se substituer à l'indium dans la structure cristalline de l'In₂S₃ (les rayons ioniques des ions Cu⁺ et In³⁺ sont respectivement 0,96 Å et 0,81 Å). Ce n'est pas le cas ici, puisque la diffusion du cuivre pourrait être limitée par le faible rayon ionique des ions Zn²⁺ (0,6 Å), bien qu'une augmentation de sa concentration est observée côté Zn(O,S). Ainsi, l'augmentation du taux d'indium du côté CIGS de la région proche de l'interface pourrait être expliquée par le remplacement des atomes de cuivre ayant migrés par ceux d'indium.

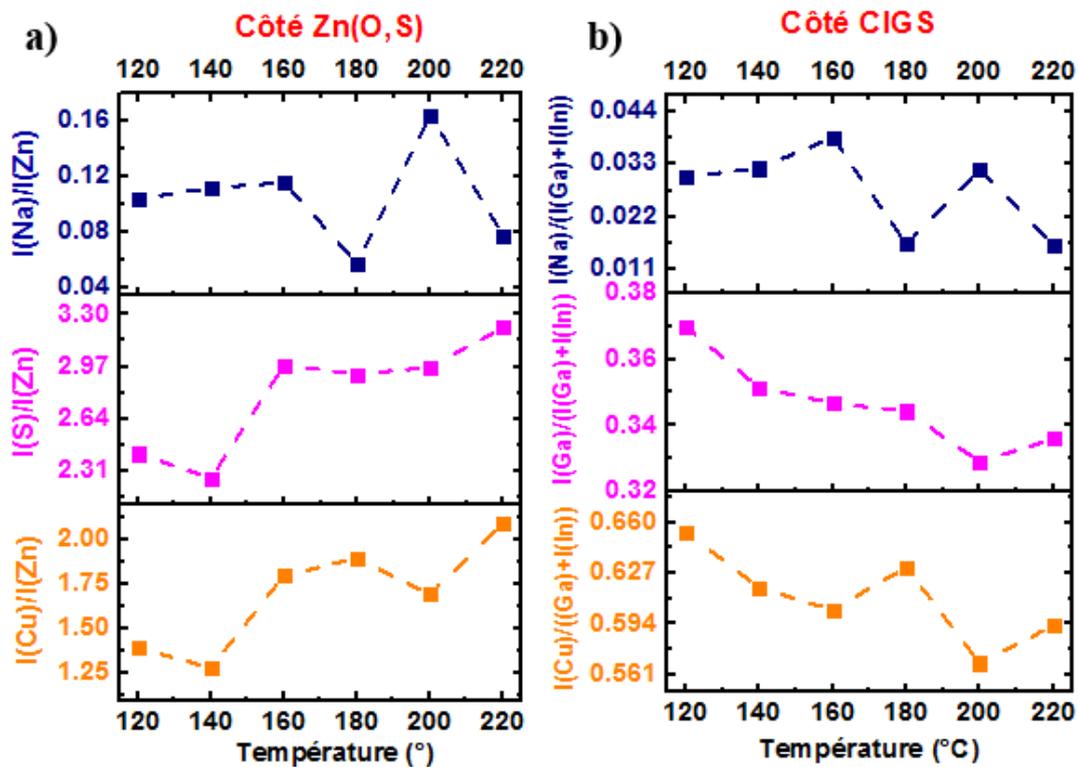


Figure 5.14 Influence de la température du Zn(O,S) sur les rapports moyens d'intensité a) Cu/Zn, S/Zn et Na/Zn – côté Zn(O,S) et b) Cu/(Ga+In), Ga/(Ga+In) et Na/(Ga+In) côté CIGS.

En plus de la température de synthèse de la couche tampon, un autre paramètre semble influencer ces rapports d'intensité qui présentent quelques variations inattendues. En regard de l'ensemble de la gamme de température, la concentration en cuivre (Cu/Zn et Cu/(Ga+In) respectivement côté Zn(O,S) et CIGS) suit systématiquement la tendance opposée à celle de sodium (Na/Zn et Na/(Ga+In) respectivement côté Zn(O,S) et CIGS). En effet, si l'on analyse le côté Zn(O,S), la diminution du rapport d'intensité moyen de Cu/Zn observée à $T_{\text{dep}} = 200^\circ\text{C}$ correspond à une augmentation du rapport Na/Zn à la même température de dépôt. Le phénomène inverse est observé aux autres températures. Dans le cas des cellules CIGS/ In_2S_3 , il a été démontré que le cuivre diffuse plus facilement dans la couche tampon d' In_2S_3 des cellules ne contenant pas de sodium, ce qui pourrait expliquer un tel phénomène [327]. Parallèlement, côté CIGS, l'augmentation du rapport d'intensité moyen de Cu/(In+Ga) à $T_{\text{dep}} = 180^\circ\text{C}$ coïncide avec une diminution du rapport Na/(Ga+In). Le comportement opposé se produit aux autres températures de dépôt du Zn(O,S). Le sodium est connu pour sa diffusion dans les sites de cuivre du CIGS, soit pour former un composé secondaire $\text{Na}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ou pour le remplacer dans les lacunes de cuivre. Ce dernier mécanisme menant à la formation de défauts de type Na_{Cu} [22][336]. Par conséquent, indépendamment de la position à la jonction, nous supposons que la diffusion du cuivre vers l'interface dépend non seulement de la température de formation de la jonction, mais également de la concentration de sodium. Le phénomène inverse doit également être considéré i.e. la diffusion du sodium dans la couche tampon. Il reste à déterminer pourquoi un phénomène prédomine plutôt que l'autre à $T_{\text{dep}} = 200^\circ\text{C}$. Nous supposons que cela pourrait être lié aux propriétés structurales du Zn(O,S). Pour cette composition théorique

(rapport $H_2S/(H_2O+H_2S) = 14,3\%$), les couches minces sont généralement peu cristallisées, mais augmenter la température de dépôt à $200^\circ C$ pourrait mener à une structure mieux définie, comme observé pour d'autres compositions de $Zn(O,S)$.

D'autre part, une augmentation du rapport d'intensité moyen S/Zn avec la température de croissance est également observée sur la Figure 5.14. Une telle évolution était attendue puisque la concentration de soufre augmente avec ce paramètre de croissance comme vu au chapitre IV, notamment à cause d'une amplification des mécanismes d'échange entre le sulfure d'hydrogène et le ZnO . Simultanément, le rapport d'intensité moyen de $Ga/(In+Ga)$ diminue progressivement quand la température augmente, ce qui est attendu avec l'augmentation de la concentration d'indium dans la région proche de l'interface.

Finalement, considérant ces observations, nous suggérons les interprétations suivantes :

- Aucune corrélation ne peut être établie entre la concentration de sodium présente dans la couche tampon ou l'absorbeur et l'évolution des paramètres optoélectroniques.
- Les changements de composition des matériaux de la jonction (rapports Cu/Zn et S/Zn pour le $Zn(O,S)$ et CGI et GGI pour le CIGS) sont induits par la température de synthèse mais via des phénomènes d'interdiffusion ou de simple diffusion. En conséquence, la température est non seulement un paramètre clé pour ajuster la composition de la jonction, mais pourrait permettre de créer un second alignement de bande favorable pour la jonction CIGS/ $Zn(O,S)$.

5.4.3.3. Discussion

Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'un contrôle précis de la température de croissance est nécessaire, puisque ce paramètre a un effet très prononcé sur les propriétés optoélectroniques des cellules. Il est important de garder à l'esprit que les optimums de température varient suivant la composition de l'absorbeur. Par exemple, dans l'étude par variation en composition (Cf §5.4.2), les meilleures performances ont été obtenues pour un $Zn(O,S)$ synthétisé à $T_{dep} = 160^\circ C$, alors que dans la présente étude, ils le sont à $T_{dep} = 140^\circ C$. En dépit des variations qui pourraient se produire d'un absorbeur à l'autre, l'étude réalisée ici démontre l'existence de deux fenêtres de température dans lesquelles le rendement est optimal. De plus, si l'on considère les différences obtenues avec absorbeur co-évaaporé et absorbeur électro-déposé, l'ingénierie de l'interface CIGS/ $Zn(O,S)$ doit être envisagée en respect de ce paramètre et parallèlement à l'étude de composition traditionnellement réalisée.

L'analyse de l'interface a confirmé qu'il existait des mécanismes d'interdiffusion à l'interface des cellules CIGS/ $Zn(O,S)$. Ici, une analogie avec les cellules à base de tellure de cadmium – $CdTe$ et en particulier avec la jonction $CdTe/CdS$ peut être faite. En effet, initialement, de faibles performances étaient observées pour ces cellules fabriquées en inverse. Cela se traduisait notamment par un fort désaccord de maille (10%) entre le $CdTe$ et le CdS , une interface de pauvre qualité, mais également l'absence de phénomènes d'interdiffusion. En augmentant la température de croissance du $CdTe$ au-delà de $550^\circ C$, le désaccord de maille

entre les deux matériaux est devenu inexistant et l'interface est devenue graduelle. Ces changements de propriétés trouvent leurs origines dans l'augmentation significative des phénomènes d'interdiffusion à l'interface et permettent une amélioration des propriétés optoélectroniques [337]. Dans notre étude, il apparaît que les mécanismes d'interdiffusion, aussi bien que les propriétés du Zn(O,S) jouent un rôle crucial pour l'amélioration des propriétés optoélectroniques des cellules.

5.4.4. Conclusion

Lors de l'étude par variation en composition, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des rendements de conversion similaires, voire supérieurs à ceux des cellules de référence en utilisant la couche tampon de Zn(O,S) synthétisée par ALD. Nous avons notamment identifié une zone de composition intermédiaire dans laquelle, les performances de cellule sont optimales, suggérant que l'alignement de bande y est favorable. La synthèse de Zn(O,S) sur des absorbeurs de natures différentes, tant par leur voie de synthèse que par leur composition, nous a permis de mettre en évidence les variations que subissent les propriétés optoélectroniques. De façon notable, nous avons pu observer un décalage de la zone de composition favorable à l'amélioration de ces propriétés vers les nombres de cycles de ZnS faibles, pour les absorbeurs à base de CIGS électro-déposé. Ainsi, la présence de soufre dans cet absorbeur de plus grand gap que celui des absorbeurs co-évaporés nécessite des taux de soufre plus faibles dans le Zn(O,S) pour obtenir de bonnes performances. Hors de cette zone, celles-ci sont limitées par l'existence de recombinaisons importantes dans la cellule ou alors par des problèmes de collecte des photoélectrons. À l'issue de l'étude, les meilleurs rendements de conversion des cellules CIGS/Zn(O,S) sont de 15,6% pour les cellules à base d'absorbeur co-évaporé et 12,1% pour les cellules à base d'absorbeur électro-déposé.

L'étude par variation de la température de croissance du Zn(O,S) a été réalisée en parallèle avec les deux types d'absorbeur. En variant la température de dépôt du Zn(O,S) entre 120 et 260°C, nous avons mis en évidence l'existence de deux fenêtres de température dans lesquelles les performances sont optimales. De plus, chaque type de cellule présentait son rendement optimal dans des fenêtres distinctes, indiquant la nécessité d'un contrôle précis de ce paramètre. Pour les cellules CIGS_{EV}, la meilleure performance a été obtenue à $T_{\text{dep}} = 140^\circ\text{C}$, avec une seconde gamme de température favorable entre 200 et 220°C. Pour les cellules CIGS_{ED}, le rendement atteint sa valeur maximale à 220°C, alors qu'une autre gamme de température fournit de bonnes propriétés optoélectroniques – située entre 140 et 160°C. L'optimum situé aux basses températures est dû à une amélioration des propriétés du Zn(O,S). En revanche, celui situé aux hautes températures s'explique par des phénomènes d'interdiffusion à la jonction. Dans les deux cas, une détérioration des performances a été observée pour des températures supérieures à 220°C. Par ailleurs, le recuit des échantillons n'a pas permis d'augmenter les performances, et ce dans la plupart des cas. L'absence de métastabilités s'explique non seulement par la composition de l'interface, mais également par l'effet de la température, rendant le recuit sans intérêt.

Enfin, dans les deux études qui ont été réalisées, l'utilisation de couches fenêtres de ZnO-i-ALD et de ZnO:Al-PVD n'a pas été un facteur limitant pour l'obtention de cellules photovoltaïques ayant des rendements corrects. Cela démontre que la couche fenêtre en (Zn,Mg)O habituellement utilisée pour les cellules CIGS/Zn(O,S) n'est pas nécessaire ici [58]. Une étude de l'influence des couches fenêtres sur les performances de cellule est présentée en Annexe 5-5.

5.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'optimisation de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et du Zn(O,S) pour une utilisation en tant que couches tampons dans les cellules à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$.

Alors que les premiers résultats indiquaient que la synthèse d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ par PEALD présentait une limite majeure pour la formation de l'hétérojonction, il a finalement été possible d'obtenir des cellules présentant un rendement de conversion non nul. Il s'agissait dans l'étude présentée d'optimiser l'épaisseur déposée afin d'améliorer les performances des cellules. Une étude parallèle a été menée avec des couches tampons d' In_2S_3 et des différences importantes sont apparues. Parmi elles, il a été surprenant de constater que les cellules CIGS/ In_2S_3 avaient une meilleure collecte que les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Ceci a été mis en évidence par des J_{sc} et des rendements quantiques externes plus élevés. Mais cet inconvénient est compensé par leurs bons V_{oc} , qui se positionnent au même niveau que celui de la cellule de référence. Cependant, dans un cas comme dans l'autre, la qualité de la jonction a dû être améliorée par l'utilisation d'un recuit. À l'issue de cette étude, le matériau qui doit être encore optimisé, permet néanmoins d'obtenir des rendements du même ordre de grandeur que les cellules standards. En effet, le rendement atteint 11,9% pour une couche tampon d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ mesurant 18 nm, alors que celui de la cellule de référence est 13,5 %. D'autre part, cela montre qu'avec un contrôle précis des paramètres opératoires, le procédé PEALD peut être utilisé pour réaliser des couches tampons pour les cellules à base de CIGS.

Nous avons également étudié l'utilisation du Zn(O,S)-ALD en variant sa composition et sa température de dépôt dans les cellules CIGS. La première, déjà largement reportée dans la littérature, avait pour objectif de qualifier le réacteur. Nous avons notamment identifié une zone de composition intermédiaire dans laquelle, les performances de cellule sont optimales, suggérant que l'alignement de bande y est favorable. La synthèse sur un absorbeur de nature différente, nous a permis d'observer un décalage de cette zone de composition favorable vers les nombres de cycle de ZnS faibles, dans le cas des cellules à base de CIGS électro-déposé. D'ailleurs, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des rendements de conversion similaires, voire supérieurs à ceux des cellules de référence en utilisant la couche tampon de Zn(O,S) synthétisée par ALD et sans avoir à modifier la couche fenêtre. L'étude par variation de la température de croissance du Zn(O,S) en revanche a été réalisée en raison des lacunes observées dans la littérature existante. En variant la température de dépôt du Zn(O,S) entre 120 et 260°C, nous avons mis en évidence l'existence de deux fenêtres de température dans lesquelles les performances s'amélioraient et ce pour les deux types de cellules étudiés. Chacun présente un rendement optimal dans des fenêtres de température distinctes, indiquant la nécessité d'un

contrôle précis de ce paramètre. L'optimum situé aux basses températures est dû à une amélioration des propriétés du Zn(O,S). En revanche, celui situé aux hautes températures a pour origine l'existence de phénomènes d'interdiffusion à la jonction. Par ailleurs, nous avons montré qu'avec un bon traitement chimique de l'absorbeur et les mécanismes induits par la température, aucune métastabilité importante n'apparaissait. À l'issue de l'étude, les meilleurs rendements de conversion des cellules CIGS/Zn(O,S) sont de 15,6% pour les cellules à base d'absorbeur co-évaporé et 12,1% pour les cellules à base d'absorbeur électro-déposé. Dans les deux cas la couche de Zn(O,S) a été synthétisée par ALD à 160°C.

Enfin, nous avons étudié l'utilisation (Cf Annexe 5-4) du Zn(O,S)-PEALD pour la synthèse de couches tampons dans les cellules CIGS. Présentement, il n'est pas possible d'obtenir des rendements de conversion à partir de cette couche tampon. D'ailleurs, il est important de préciser que son étude est encore récente et que des optimisations supplémentaires doivent être envisagées si l'on veut l'utiliser comme couche tampon dans les cellules CIGS. Contrairement à l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, nous avons montré que diminuer la puissance plasma et augmenter le nombre de cycles ZnS durant la synthèse du Zn(O,S)-PEALD ne permettaient pas d'obtenir des cellules efficaces. Pour l'heure, la solution à ce problème consisterait à inverser le rapport dopé/dopant et à insérer des cycles ZnO assisté par plasma durant la synthèse de ZnS.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons étudié la synthèse de matériaux à base d'indium – In_2S_3 et $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et de zinc – ZnO et $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ par ALD et PEALD. En particulier, nous avons étudié l'élaboration et les propriétés de deux oxysulfures, l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, en vue de les utiliser comme couches tampons dans les cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. Ces matériaux sont adaptés au remplacement du CdS dans les cellules CIGS, car ils permettent d'atteindre des rendements de 15,1% et 21%, respectivement pour des cellules CIGS/ $\text{In}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ -CBD et CIGS/ $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ -CBD. Outre leurs performances, leur intérêt réside dans le fait qu'ils aient théoriquement des propriétés modulables. Bien que cette flexibilité ne soit pas toujours possible en CBD, elle l'est par d'autres voies de synthèse.

Le procédé ALD s'est imposé comme méthode de synthèse, car il répond aux enjeux liés à la fabrication de la couche tampon. En effet, il permet un contrôle précis des propriétés structurales, électriques et optiques, mais également de la composition des matériaux. La technique de dépôt reste également plus aisée à adapter à la synthèse sur CIGS, puisque les paramètres expérimentaux à ajuster (temps de pulse/purge) sont relatifs à l'homogénéité des couches synthétisées. Les procédés développés par ALD sont également reproductibles, ce qui permet d'étudier l'influence des paramètres sur les propriétés des couches minces en discriminant leurs effets respectifs.

Les études qui ont été réalisées dans cette thèse s'organisent autour de trois problématiques importantes : (1) l'utilisation de ternaires comme couche tampon dans les cellules photovoltaïques, (2) l'activation en température durant la croissance de la couche tampon et (3) l'utilisation des procédés PEALD pour la fabrication de couches minces pour les cellules photovoltaïques. Nous concluons l'étude par une discussion autour de ces trois problématiques, à la fois relatives aux procédés et au photovoltaïque.

L'utilisation de matériaux ternaires pour la fabrication de la couche tampon des cellules en couches minces est très répandue. Parmi les candidats au remplacement du CdS, il y a le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, l' $\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_z$, le $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$, le $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{S}$ et le $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$. Ces matériaux dont la composition peut être modifiée permettent d'effectuer l'ingénierie des bandes à l'interface CIGS/couche tampon et leur gap, généralement plus élevé que celui du CdS, permet d'obtenir des cellules dans lesquelles il y a une meilleure collecte de porteurs photo-générés dans l'ultraviolet. Dans le cas du $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ synthétisé par ALD, nous avons retrouvé la fenêtre de composition intermédiaire, décrite dans la littérature, qui permet d'ajuster l'alignement de bande à l'hétérojonction et d'augmenter les performances. Mais ce que nous avons surtout mis en valeur, c'est le déplacement de cette fenêtre de composition favorable suivant la nature de l'absorbeur sur lequel est déposé le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$. Les cellules à base d'absorbeur électro-déposé (CIGSSe) nécessitaient du $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ moins riche en soufre que celles à base d'absorbeur co-évaporé (CIGSe) pour atteindre les mêmes performances que les références CdS. Ainsi, en ajustant uniquement la composition du matériau et sans autre modification du procédé, il est possible d'obtenir de bonnes propriétés optoélectroniques avec des cellules ayant des

absorbeurs de nature complètement différentes. La simplicité de cet ajustement ne serait pas possible avec un matériau binaire, ce qui nous amène à rappeler qu'il s'agit là d'un des avantages de l'ALD. Notons que les couches tampons à base de ternaires sont également utilisées dans les autres types de cellules à base de couches minces, CdTe et CZTS notamment [338][339][340][341][342][343].

D'ailleurs, les avantages que confèrent ces matériaux ternaires s'avèrent particulièrement intéressants lorsqu'on envisage une activation en température. En effet, les phénomènes d'interdiffusion sont particulièrement dépendants de la composition et des propriétés des matériaux qui constituent l'hétéro-interface. L'utilisation d'un matériau ternaire comme partenaire d'hétérojonction doit être exploitée comme un moyen efficace pour amener des impuretés dans l'absorbeur, et potentiellement passiver des défauts d'interfaces.

La température de synthèse de la couche tampon est un paramètre de croissance fondamental. Elle affecte ses propriétés, celles de l'absorbeur et plus globalement celles de la jonction. Elle permet de contrôler des phénomènes d'interdiffusion, d'agir sur la répartition spatiale et la concentration des éléments et des défauts présents à la jonction, ce qui peut donner lieu à la formation de couches intermédiaires (quelques couches atomiques), et à une jonction graduelle comme cela a été observé pour les cellules à base CdTe. Initialement, le CdTe était synthétisé à basse température ($< 500^{\circ}\text{C}$), lors de la formation de l'hétérojonction des cellules CdTe/CdS. Il existait d'importantes contraintes à la jonction CdTe/CdS, à cause des désaccords de maille entre le CdTe et le CdS. De plus, l'alignement de bande n'était pas optimal, ce qui limitait significativement le rendement des cellules. Par la suite, la synthèse du CdTe a été réalisée à très haute température (550°C), ce qui a permis la formation d'une couche intermédiaire (Cd(S,Te)), sous l'effet de phénomènes d'interdiffusion, et permis de réduire les désaccords de structure entre les deux couches de la jonction CdTe/CdS. Ces améliorations induites par la température ont permis une augmentation significative du rendement de conversion des cellules CdTe/CdS. Nous en avons également fait la démonstration pour les cellules CIGS/Zn(O,S)-ALD, puisqu'il y a eu un « rebond » des propriétés optoélectroniques aux hautes températures ($200 \leq T_{\text{dep}} \leq 220^{\circ}\text{C}$). En effet, lors de l'étude en cellule, nous avons vu qu'en variant la température de dépôt du Zn(O,S) entre 120 et 260°C , il existait deux fenêtres de température dans lesquelles les performances s'amélioraient, pour les deux types de cellules étudiés. Chacun présentait un rendement optimal dans des fenêtres de température distinctes, indiquant la nécessité d'un contrôle précis de ce paramètre. Nous avons démontré que l'optimum situé aux basses températures était dû à une amélioration des propriétés du Zn(O,S) (changement d'orientation cristalline, domaines de cohérence plus large, concentration de porteurs élevée ($> 9,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et résistivités plus faibles ($1,3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)). En revanche, celui situé aux hautes températures est dû à l'existence de phénomènes d'interdiffusion à la jonction, qui semble trouver un nouvel équilibre. Nous avons privilégié l'hypothèse qu'il existait probablement un second alignement de bande favorable à ces températures, mais il est tout aussi possible que cela soit dû à un réarrangement (atomique, cristallin, etc.), plus favorable de l'interface. À l'issue de cette étude, le meilleur rendement de conversion des cellules CIGS/Zn(O,S)-ALD est de 15,6%, obtenu à $T_{\text{dep-Zn(O,S)}} = 160^{\circ}\text{C}$.

L'utilisation de la température de croissance pour améliorer les qualités de l'hétérojonction n'est cependant pas un « remède miracle » pour obtenir de bonnes propriétés optoélectroniques. Ce paramètre doit être ajusté en parallèle avec la composition. Durant l'étude du Zn(O,S) en variant la température, il n'a pas été possible de trouver le scénario idéal : une couche tampon ayant de bonnes propriétés et à haute température. Mais il est certain qu'il existe une composition qui permettrait de favoriser les phénomènes d'interdiffusion, tout en conservant un alignement de bande adapté à la jonction. Il s'agit donc de trouver le matériau qui permettra d'obtenir de telles propriétés, car ce n'est peut-être pas ni Zn(O,S), ni même l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Par ailleurs, dans le cas des cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, augmenter la température de croissance n'a eu aucun effet sur les performances. Il existe deux explications possibles à cette absence de changement : (1) la couche tampon et/ou l'absorbeur présente(nt) trop de défauts pour que la température puisse avoir un effet et (2) les propriétés de l'interface sont déterminées par des caractéristiques inhérentes qui ne peuvent pas être supprimées au moyen de la température (Ex : défauts dus au procédé lui-même).

Enfin, cela nous permet de souligner que si les mécanismes d'interdiffusion sont trop importants, ils peuvent modifier la jonction de telle sorte qu'elle n'existe plus vraiment. Il est important de trouver un équilibre entre ces phénomènes et les autres événements plus discrets qui se produisent durant le dépôt (donc très dépendants du procédé utilisé). Une température de dépôt plus élevée va modifier la cinétique de nucléation de la couche tampon et privilégier par exemple une orientation cristalline plutôt qu'une autre. À cause de la croissance plus rapide, elle peut aussi mener à des dislocations, d'importants désaccords de structure et augmenter le nombre d'états d'interface entre les deux couches. Cela nous amène à discuter de l'utilisation du plasma lors de la fabrication de la couche tampon, car il modifie significativement les surfaces avec sa réactivité.

L'ALD assisté par plasma possède des avantages indéniables pour la fabrication de couches minces. Dans le photovoltaïque, il permet de réaliser la synthèse de couches minces d' Al_2O_3 , utilisées pour l'encapsulation des cellules à base de silicium cristallin. En revanche, à notre connaissance, c'est la première fois que cette technique de dépôt est utilisée pour la fabrication de couches ayant vocation à jouer un rôle important dans la conversion de l'énergie photovoltaïque. Pour la première fois, il a été démontré qu'il était possible d'insérer de l'oxygène dans l' In_2S_3 par procédé PEALD. Ainsi, l'utilisation successive d'eau, d'oxygène et d'ozone comme précurseurs d'oxygène n'auront pas permis d'atteindre l'objectif souhaité, mais le plasma Ar/ O_2 s'est révélé plus réactif vis-à-vis de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. Durant cette étude, le procédé a montré ses avantages et ses inconvénients en permettant (1) d'augmenter significativement la vitesse de croissance par rapport à l' In_2S_3 , (2) d'ajuster le gap optique (entre 2,2 et 3,3 eV), mais avec un contrôle de la composition très dépendant de la puissance à laquelle est porté le plasma. En effet, pour des puissances plasmas supérieures à 1000 W, les proportions d'oxygène dans les couches étaient élevées (> 66%) et difficile à contrôler, tandis qu'à des puissances inférieures à 1000 W, c'est l'inverse qui a été constaté. Cependant, en utilisant l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisé par PEALD comme couche tampon, les contraintes du procédé se sont révélées déterminantes pour l'obtention d'un rendement de conversion. En effet, les radicaux du plasma

endommageaient significativement la surface du CIGS, menant à des performances nulles. L'obtention de la première cellule ayant un rendement de conversion a été le résultat d'un long processus d'optimisation, avec d'une part une analyse de la chimie du matériau par XPS et d'autre part une ré-optimisation des conditions de dépôt. Après ces étapes, c'est un à un que les paramètres de croissance ont été modifiés afin d'obtenir des rendements de conversion proche de ceux des cellules de référence CIGS/CdS ($\eta_{\max}(\text{CIGS}/\text{In}_2\text{S}_3) = 11,9\%$, $\eta_{\max}(\text{CIGS}/\text{CdS}) = 13,5\%$). De façon similaire aux cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -PEALD, les performances des premières cellules CIGS/ $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ -PEALD confirment bien qu'il faudra repartir sur de optimisations très longues et complexes pour atteindre, si cela est possible, des rendements de cellule acceptables. Le matériau présentait au départ des propriétés relativement contrastées et globalement moins favorables que le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ -ALD : (1) une faible densité ($< 4,5 \text{ g/cm}^3$), une résistivité élevée ($> 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$), une faible vitesse de croissance ($0,7 \text{ \AA/cycle}$), mais un gap modifiable ($3,3 - 3,9 \text{ eV}$),

Bien que la méthode soit validée, elle est complexe. Il faut revenir aux origines du développement de ce procédé et rappeler qu'elle a tout d'abord vocation à réaliser ce que l'ALD thermique ne permet pas. Dans le cas de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, on se retrouve dans cette configuration puisqu'il n'est pas possible de synthétiser le matériau par ALD thermique. Bien que les cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -PEALD montrent des rendements similaires ($\eta_{\max} = 11,9\%$) à ceux des cellules CIGS/ In_2S_3 et qu'aucun gain de J_{sc} n'est observé, il s'agit d'une « première » pour un procédé aussi réactif. En revanche, le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ croît très aisément par ALD thermique et nous l'avons vu, il permet d'obtenir des rendements de conversion égaux voire supérieurs à ceux mesurés pour les cellules de référence CIGS/CdS. Bien qu'à l'origine le procédé de synthèse de $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ par PEALD a été développé pour obtenir plus d'efficacité sur la méthode de base (en termes de vitesse de croissance, de mécanismes d'échange, etc.), il est très contraignant. Pour l'instant même en abaissant la pression dans le réacteur et en diminuant la puissance plasma, le procédé est inapte à la fabrication de cellules photovoltaïques. Ce sont pourtant des ajustements qui avaient fonctionné dans le cas de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Il faut donc repenser la méthode de synthèse ou modifier le type d'équipement, car les contraintes de ce procédé sont en partie liées à la géométrie du réacteur et la réactivité du plasma lui-même.

Le générateur plasma utilisé durant l'étude est de type inductif. Ce type de générateur a été développé afin de pallier aux contraintes des plasmas capacitifs, qui sont à l'origine de nombreuses dégradations lors de la synthèse de couches minces. Les cellules CIGS/ $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ shuntées témoignent de la difficulté à contrôler la réactivité d'un plasma, même dans cette configuration. Nous proposons deux solutions permettant de remédier à ces problèmes. Le premier, démontré pour l' In_2S_3 consiste à réduire l'insertion d'oxygène provenant du plasma. Cela protège ainsi la surface de l'absorbeur des quelques dizaines de couches atomiques déposées. La seconde consiste à inverser le rapport dopant/dopé lors de la synthèse du $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, afin de réduire les contacts entre le matériau absorbeur et le plasma très réactif. De façon générale, l'utilisation des plasmas pour l'ingénierie d'interface dans les cellules photovoltaïques mérite quelques éclaircissements. Plutôt que d'envisager des procédés PEALD, au sens strict du terme, il faudrait utiliser les plasmas comme outil permettant d'ajuster les propriétés de couches synthétisées par ALD. En d'autres termes, il faut conserver toute la

flexibilité que confèrent les procédés ALD tout en y apportant une source de réactivité supplémentaire quand cela est nécessaire. Un tel procédé serait une version améliorée des deux techniques de dépôt, et permettrait de s'affranchir des limitations de l'une comme de l'autre.

Le procédé PEALD devrait se développer dans l'industrie dans les prochaines années. En effet, les activités qui lui sont associées sont de plus en plus nombreuses, comme en témoigne l'augmentation du nombre de publications et de brevets. En conférant des propriétés différentes aux matériaux, cette technique de dépôt se distingue de l'ALD traditionnel. Elle peut ainsi se positionner dans des activités plus variées et permettre de lever des verrous technologiques impossible à franchir avec l'ALD, ce qui est déjà observé dans certaines activités de la microélectronique telle que la structuration dans les espaceurs sacrificiels. Par ailleurs, le développement des procédés PEALD à grande échelle ne présente pas de contraintes technologiques différentes de celles rencontrées en PECVD ou en pulvérisation cathodique, les types de sources plasma étant particulièrement proches. De nombreux systèmes sont déjà en cours de développement afin de les intégrer à des réacteurs ALD spatiaux ou atmosphériques, dont l'utilisation va s'intensifier dans le secteur industriel.

Annexes

Annexe 2-1 Caractérisations de couches minces

L'analyse et la caractérisation des couches minces constituent un axe essentiel dans la compréhension de leurs propriétés. Les informations obtenues lors des phases d'*étude matériau* nous permettent par la suite d'adapter les conditions de croissance aux propriétés que l'on veut fournir à la jonction. Cette étape est donc cruciale pour la deuxième partie que constitue l'*étude de cellules photovoltaïques*.

A - Méthodes basées sur l'analyse par rayons X

Les analyses par rayons X réalisées au cours de la thèse ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Empyrean de PANalytical, muni d'une anode de cuivre émettant des radiations de type K-alpha à la longueur d'onde 0,15418 nm, ainsi qu'un détecteur de type PixCel. Il s'agit d'un instrument permettant de travailler dans quatre configurations différentes : 1) la diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano - notée XRD pour *X-Ray Diffraction*, 2) la diffraction des rayons X en incidence rasante – notée GIXRD pour *Grazing Incidence XRD*, 3) la diffraction des rayons X en mode stress, et 4) la réflectométrie des rayons X – notée XRR pour *X-Ray Reflectometry*. Au cours de l'étude, nous avons principalement eu recours aux méthodes GIXRD et XRR. Dans la suite, nous allons expliquer les informations qui permettent d'obtenir et en présenter les principes.

a) Diffraction des rayons X (XRD) : Principe

La diffraction des rayons X est une technique versatile et non destructive qui fournit des informations détaillées sur la structure cristallographique et la composition chimique des matériaux. Pour être éligible, un matériau doit avoir une structure cristalline définie et donc présenter un arrangement périodique, ordonné et intégré dans les plans réticulaires tridimensionnels. Les plans réticulaires sont des plans passant par trois nœuds non alignés d'un réseau cristallin et sont généralement repérés par leurs coordonnées (h,k,l). Ces coordonnées sont plus généralement appelées indices de Miller. Le nombre d'atomes contenu dans les plans réticulaires ainsi que la distance qui les sépare varient en fonction du matériau considéré. Les distances entre atomes étant généralement de quelques angströms, il est possible d'obtenir des diffractions par les plans réticulaires sous l'incidence d'un rayonnement de longueur d'onde suffisamment faible. Les directions de diffraction ne dépendent que de la symétrie cristalline, alors que les intensités diffractées dépendent de la nature et de la position des atomes composant le cristal. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg. La Figure 1 présente un réseau cristallin sous incidence de rayons X.

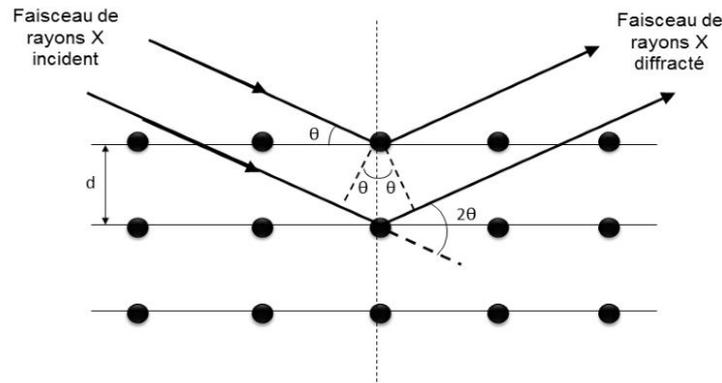


Figure 1 Principe de la diffraction des rayons X.

b) Diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD)

Comme nous l'avons vu en introduction, la diffraction des rayons X s'opère suivant une variété de modes (Bragg-Brentano, incidence rasante, stress). Dans la configuration Bragg-Brentano, l'orientation de l'échantillon est fixe par rapport au vecteur de diffraction (bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau diffracté). Il est alors possible de faire varier l'angle du porte échantillon (ou celui du détecteur) afin de balayer complètement celui-ci. Cependant, cette configuration nécessite que la couche mince ait des grains de grande taille et soit suffisamment épaisse pour que le signal diffractant puisse être mesuré. En revanche, l'incidence rasante est particulièrement adaptée aux couches fines ou présentant des cristallites de tailles faibles. En effet, dans ce mode d'analyse, l'angle d'incidence des rayons X étant inférieur à 1° (donc quasi parallèle à la surface analysée), seuls quelques dizaines ou centaines de nanomètres vont être impliqués dans le processus de diffraction. La Figure 2.a présente un montage XRD en incidence rasante et la Figure 2.b présente un exemple de diffractogramme obtenu à partir d'une couche mince de ZnO.

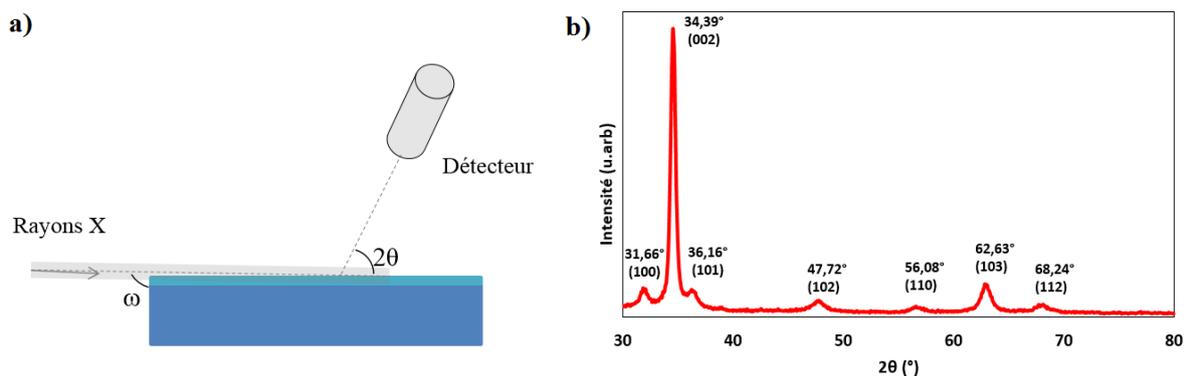


Figure 2 a) Représentation schématique d'un montage de diffraction des rayons X en incidence rasante. b) Diffractogramme d'une couche mince de ZnO synthétisée par PEALD en mode GIXRD.

Bien que la méthode soit adaptée aux couches minces synthétisées par ALD, elle nécessite des temps d'analyse relativement longs (de 2h30 jusqu'à plus de 12h suivant le degré de cristallinité). De façon standard, l'acquisition des diffractogrammes de notre étude a été réalisée

avec un angle d'incidence $\omega = 0,5^\circ$ et sur une gamme $2\theta = [20-80^\circ]$. Les études sont réalisées à l'aide du logiciel X'Pert Highscore Plus (PANalytical). Il possède une base de données complète (ICCD) permettant de comparer les diffractogrammes expérimentaux à ceux des diagrammes de poudres. D'autre part, ce logiciel nous permet de déterminer les positions exactes des pics, ainsi que leurs largeurs à mi-hauteurs (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) par ajustement de leurs profils. À partir de cette dernière, il est alors possible de calculer la taille des domaines de cohérence en utilisant l'approximation de Debye – Scherrer [344] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.24)$$

Où D est la taille des domaines de cohérence, K est la constante de Scherrer et vaut approximativement 0,9, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, β est la largeur à mi-hauteur et θ l'angle de Bragg. Enfin, les paramètres de maille de la structure cristalline peuvent être calculés en utilisant la méthode de Retveld. Cette méthode consiste à comparer les profils des pics de la structure analysée à ceux de la poudre standard, puis d'ajuster les paramètres de maille en fonction des différences entre les profils. L'ajustement (*fit*) est réalisé en fonction de la position, la largeur à mi-hauteur, l'intensité et la forme des pics. L'obtention de ces données dépend fortement de l'état cristallin du film. Une couche mince très peu cristallisée ou amorphe ne peut pas faire l'objet d'une analyse par méthode de Retveld.

c) Réflectométrie des rayons X (XRR)

La réflectométrie des rayons X est une technique de diffusion non destructive permettant de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité d'une couche mince. Cette technique est basée sur la réflexion totale des rayons X sur les couches les plus externes d'un matériau. Dans cette méthode, il s'agit d'éclairer sous incidence rasante la surface d'un échantillon plan avec un faisceau de rayon X, et de mesurer les variations de l'intensité réfléchi en fonction de l'angle d'incidence. Très similaire à la méthode de diffraction en incidence rasante, elle se différencie de celle-ci car le détecteur est quasi parallèle au substrat. Par ailleurs, en réflectométrie il est possible de travailler aussi bien sur des matériaux amorphes que sur des matériaux cristallins. L'analyse des diagrammes de réflectométrie s'effectue à l'aide du logiciel X'Pert Reflectivity (PANalytical). Celui-ci permet de déterminer indépendamment l'épaisseur et la densité d'une couche mince. La Figure 3 présente le diagramme de réflectométrie de couches minces de Zn(O,S). Ces couches minces ont été réalisées dans les mêmes conditions de dépôt, mais avec des nombres de cycles ALD différents. L'analyse s'effectue en s'assurant que les « valeurs d'ajustement » soient inférieures à 10. Elle est adaptée à la mesure d'épaisseur lorsque l'échantillon mesure moins de 150 nm et a une rugosité inférieure à 2 nm.

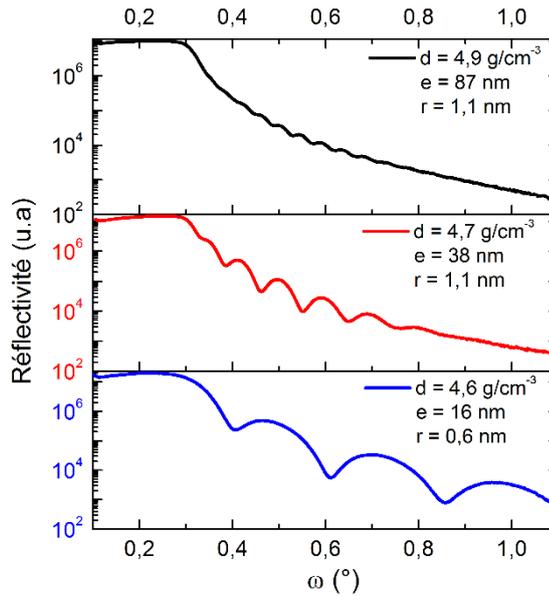


Figure 3 Diagramme de réflectométrie de couches minces de Zn(O,S) pour trois épaisseurs différentes (noir : 500 cycles ALD, rouge : 250 cycles ALD et bleu :125 cycles ALD).

En réflectométrie des rayons X :

- La densité de la couche dépend de la position de l'angle critique de réflexion ($\omega = [0,25-0,3]$ ici). Plus il sera élevé et plus la densité sera importante
- L'épaisseur dépend du nombre d'oscillations. Quand leur nombre augmente, cela signifie que l'épaisseur augmente également (Ex : Zn(O,S)-500 cycle est le dépôt le plus épais).
- La rugosité dépend de l'atténuation du signal aux ω élevés. Quand l'atténuation est rapide, cela signifie que la rugosité est élevée (Zn(O,S)-250 cycles est le dépôt le moins rugueux)

B - Méthodes de spectroscopie

Les méthodes de spectroscopie sont des outils puissants permettant l'analyse des propriétés optiques, électroniques et microstructurales des matériaux. Au cours de l'étude nous avons notamment eu recours à la spectrophotométrie et la Spectroscopie Photo-électronique par rayons X (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

a) Spectrophotométrie – spectroscopie UV-VIS-NIR

Durant l'étude nous avons utilisé un spectrophotomètre Lambda 900 de Perkin Elmer, équipé d'une sphère intégrante PELA-1000. Il est muni de deux sources lumineuses ; une lampe deutérium émettant un faisceau continu dans l'UV et une lampe halogène émettant dans le visible et le proche infrarouge. Celles-ci ne sont jamais utilisées en même temps. Elles permettent de réaliser des mesures optiques sur une gamme de longueurs d'onde allant de 250 nm à 2500 nm. Trois types de mesures peuvent être effectués : 1) des mesures de transmission ;

2) des mesures de réflexion et 3) des mesures d'absorption. Cependant, ce dernier ne sera pas utilisé. En revanche, les valeurs de transmission et de réflexion obtenues à partir du spectromètre peuvent être exploitées afin de calculer l'absorption des matériaux. Pour cela, on considère un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ , traversant un milieu transparent. L'intensité de ce rayonnement est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_T(\lambda, x) = I_0(\lambda) * \exp^{-\alpha x} \quad (2.25)$$

Où I_T est l'intensité de la lumière transmise (u.a), I_0 est l'intensité de la lumière incidente (u.a), λ est la longueur d'onde du rayonnement émis (nm), x est la distance parcourue par la lumière dans le matériau (cm) et α est l'absorption du matériau (cm^{-1}). A partir de cette loi, il est possible d'exprimer l'absorption en fonction des propriétés optiques du matériau et de son épaisseur. Le rapport d'intensité de la lumière sortante et de la lumière incidente est la transmittance T_e . On obtient alors [345]:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{T_e}{T_s(100 - R_e)}\right) \quad (2.26)$$

Où α est l'absorption de la couche mince (cm^{-1}), x est l'épaisseur de la couche mince (cm), T_e est la transmission de l'échantillon (%), T_s est la transmission du substrat et R_e est la réflectance (%). Comme tout appareil de mesure, le spectromètre utilisé ne transmet pas la totalité de la lumière incidente dans le cas où la lumière se propage dans l'air (en l'absence d'un milieu matériel) : il s'agit de l'erreur systématique du spectromètre. Cette erreur est prise en compte en appliquant un coefficient de 0,985 sur la réflectance.

L'absorption d'un semi-conducteur est liée à son gap optique par la relation suivante [346]:

$$\alpha(h\nu) = A(E - E_g)^r \quad (2.27)$$

Où α est le coefficient d'absorption, A est un coefficient de proportionnalité, E l'énergie, E_g le gap optique et r est un exposant définissant la nature de la transition optique. Pour un semi-conducteur de transition directe $r = 1/2$, il faut ajuster la partie linéaire de α^2 pour pouvoir obtenir le gap optique alors que pour un semi-conducteur à transition indirecte $r = 2$, c'est la partie linéaire de $\alpha^{1/2}$ qu'il faut analyser. Cependant, ces relations ne sont valables que pour des matériaux cristallins. Lorsqu'ils sont amorphes ou très peu cristallisés, la dépendance en énergie de la transition est négligée [347]. Il faut utiliser la relation de Tauc pour obtenir le gap optique :

$$\alpha(h\nu) \cdot h\nu = A(E - E_g)^r \quad (2.28)$$

Avec $r = 1/2$ pour les transitions directes, $r = 2$ pour les transitions indirectes. La Figure 4 présente la méthode de détermination du gap optique. Celle-ci est effectuée par régression linéaire de l'absorption dans la région proche du gap.

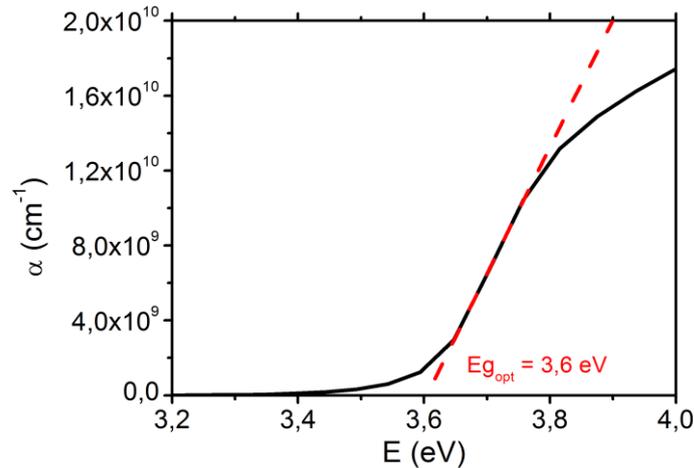


Figure 4 Détermination du gap optique d'une couche mince de ZnS synthétisée par ALD.

b) Spectroscopie photo-électronique des rayons X (XPS)

Principe

La spectroscopie photo-électronique des rayons X (XPS), également appelée ESCA – *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* est une technique d'analyse de surface (profondeur allant de 2 à 10 couches atomiques) qui permet la détermination de la composition chimique et de l'environnement chimique des atomes (sauf hélium et hydrogène) constitutifs d'un matériau. La mesure XPS consiste à irradier la surface d'un échantillon par un faisceau de rayons X dans un environnement sous vide poussé ($<10^7$ mbar) et à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés des orbitales atomiques des atomes du matériau. L'énergie cinétique (E_k – « k » pour kinetic) de ces électrons (collectés sur un photomultiplicateur) est liée à leur énergie ($h\nu$), à leur énergie de liaison (E_b – « b » pour binding) et au travail de sortie de l'appareil par la relation suivante :

$$E_k = h\nu - E_b + \phi_{travail} \quad (2.29)$$

En d'autres termes, les électrons de cœur étant les plus difficiles à arracher (forte énergie de liaison), leur énergie cinétique est également la plus faible. L'énergie de liaison des électrons va également dépendre de l'environnement chimique dans lequel se trouve les atomes et peut varier significativement entre un matériau pur et un composé. Cela fait de l'XPS une technique très utile pour l'analyse des états chimiques. L'analyse se fait généralement suivant deux modes : 1) le mode « Survey » qui permet de visualiser un spectre ayant les pics de tous les éléments de la couche sur une large plage d'énergies de liaison et 2) le mode élémentaire qui permet de visualiser le spectre d'un élément unique.

Couplé à un système de pulvérisation cathodique, un instrument d'XPS permet de réaliser un profilage. Cela consiste à abraser progressivement la surface du matériau par

pulvérisation d'ions Ar⁺ (le plus répandu). Cependant, la résolution spatiale latérale est très faible (≈10 μm). En XPS, dès lors que le facteur d'atténuation d'un élément au cours d'un profil est connu, il est possible de calculer l'épaisseur d'une couche mince M sur un substrat de silicium S. On suppose une interface abrupte entre le matériau et le substrat et qu'ils sont tous deux de composition homogène, l'intensité d'un pic photo-électronique de la couche mince est donnée par la relation suivante [348]:

$$I_M = I_M^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{M/M} \cos \theta}\right) \right] \quad (2.30)$$

Où I_M est l'intensité du pic dans la couche mince, I_M^∞ est l'intensité du pic lorsque la couche est infiniment épaisse, d est l'épaisseur de la couche mince, $\lambda_{M/M}$ est la longueur d'onde d'atténuation (longueur de diffusion inélastique) du photoélectron d'un élément traversant la couche mince et θ est l'angle d'analyse défini par rapport à la normale à la surface. En pratique, il est important de noter qu'il est très difficile d'utiliser cette relation car elle nécessite l'utilisation d'un échantillon de référence très épais et de composition égale à celle du matériau déposé. Très souvent, l'analyse est couplée à une mesure d'épaisseur obtenue par XRR.

Dispositif d'étude

Durant l'étude, les analyses XPS ont été effectuées sur un spectromètre Thermo electron K-alpha (Thermo), utilisant une source monochromatique de rayons X à base d'aluminium, dont l'énergie est 1486,6 eV. L'instrument est calibré suivant une procédure ASTM-E-902-94 standard à partir d'échantillons de cuivre et d'or (Au 4f7/2 à 84,0 eV). Les paramètres d'acquisition utilisés durant l'étude sont les suivants : taille de faisceau de 400 μm, énergie primaire de 12 kV, intensité d'émission de 6 mA, mode CAE (20 eV) et pas en énergie de 0,1 eV. Des tests d'homogénéité ont été réalisés sur tous les échantillons étudiés en quatre points distincts sur une surface totale de 1 cm² afin de s'assurer que le profilage soit cohérent. De bonnes homogénéités en composition ont été obtenues (≤ 2%). Par la suite, les couches minces ont été abrasées sous un faisceau d'ions Ar⁺ de 2 keV ayant un angle d'incidence de 30° afin de déterminer la chimie et la composition élémentaire en profondeur. Une fois les données collectées, elles sont analysées avec le logiciel Thermo Fisher scientific Advantage. Les positions des pics sont déterminées à l'aide du pic C-C/CH₂ de référence du carbone, situé à 285 eV. Ainsi, les déplacements de pics dus à des effets de charge sont compensés. Enfin, toutes les contributions ont été ajustées en utilisant un pic constitué à 60% d'un pic gaussien et 40% d'un pic Lorentzien. En mode survey les données sont collectées sur une gamme d'énergies de liaison allant 0 à 1400 eV.

C - Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB – SEM en anglais pour *Scanning Electron Microscopy*) est sans doute l'une des techniques les plus utilisées parmi celles basées sur la microscopie électronique. La technique d'analyse est versatile et possède une excellente résolution spatiale. Elle permet d'obtenir avec précision la morphologie d'une couche mince,

mais également son épaisseur (l'erreur augmente néanmoins quand la couche devient très mince). Les microscopes électroniques à balayage fonctionnent généralement à des tensions situées entre 5 et 30 keV. Les électrons utilisés pour l'imagerie sont des électrons secondaires (leur énergie n'excède pas 50 eV) et des électrons rétrodiffusés (leur énergie est proche de celle du faisceau). Les détecteurs à faisceau d'électrons secondaires permettent essentiellement de réaliser des analyses topographiques puisque seule l'extrême surface est sondée (1 à 2 nm typiquement, excepté pour les matériaux isolants – 10 nm). Les électrons rétrodiffusés permettent d'analyser des profondeurs de plusieurs centaines de nanomètres voire jusqu'au micron, suivant l'énergie du faisceau incident. L'analyse peut être affectée par la composition chimique et l'état cristallin du matériau.

En général un MEB est couplé à un détecteur EDS ou EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Ces détecteurs peuvent déterminer la composition locale d'un matériau. En effet, durant la diffusion inélastique des électrons, des lacunes sont créées au niveau des orbitales internes de l'atome sondé lorsqu'un électron est enlevé de l'orbitale et éjecté de l'atome. Cette lacune peut alors être utilisée par un électron provenant d'une orbitale externe, menant à la création d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux orbitales atomiques. Cette énergie est caractéristique de l'atome sondé et permet de déterminer par suite la composition chimique d'un matériau grâce à la somme de ces interactions. Un spectre EDX sera composé de plusieurs pics enregistrés à différentes positions en énergie. Pour obtenir une bonne analyse EDX, il est nécessaire que l'échantillon soit conducteur (substrat et couche mince), homogène et d'une épaisseur supérieure au volume analysé. Lorsqu'il n'est pas conducteur il existe des procédés de métallisation compatible avec l'analyse MEB permettant d'y remédier.

Durant l'étude, nous avons travaillé avec deux microscopes. Le premier est un microscope Magellan 400L de FEI, équipé d'un détecteur EDX INCASynergy 350. Il a été utilisé au début de la thèse durant l'optimisation de couches d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ en partenariat avec l'université Pierre et Marie Curie. Le second microscope utilisé a été installé au laboratoire en Juillet 2012. Il s'agit d'un microscope Merlin VP Compact de Zeiss, équipé d'un détecteur EDX de Bruker. Tous les échantillons analysés par EDX durant l'étude ont été synthétisés sur Si (100) et les valeurs de composition sont indiquées en pourcentage atomique. Pour les études réalisées avec le premier microscope, l'énergie du faisceau incident a été fixée à 20 keV (standard). Cependant, au regard des épaisseurs analysées dans notre étude (< 250 nm), cette énergie a été réajustée à 5 keV par la suite et l'angle du faisceau incident à 60°.

D - Méthodes de caractérisation électriques

Les méthodes de caractérisation électriques utilisées durant cette thèse pour l'analyse de couches minces sont au nombre de deux : la mesure par 4 pointes et la mesure par effet Hall. La première est systématiquement utilisée pour l'analyse électrique, mais permet uniquement

de mesurer la résistivité des couches. La seconde ne peut être utilisée que pour des couches suffisamment conductrices, ce qui exclut de fait l'analyse de certains échantillons.

a) Mesure 4 pointes

La mesure 4 pointes est une technique de mesure permettant de mesurer la résistivité d'un semi-conducteur. L'appareillage est très simple et consiste à faire passer un courant entre les deux pointes externes et de mesurer la tension aux bornes des pointes internes. À partir de cette mesure courant-tension, il est alors possible de calculer la résistivité du semi-conducteur. Généralement, les dispositifs 4 pointes permettent l'analyse sur des échantillons de type bulk et sur des couches minces. Pour réaliser une mesure absolue, il est nécessaire au préalable de connaître l'épaisseur du matériau analysé, puisque la résistivité en dépend. La qualité de la mesure va dépendre de la conductivité de la couche mince et de son homogénéité surfacique et latérale.

Durant l'étude, nous avons utilisé l'appareil de mesure 4 pointes Pro4 de Lucas Labs. La calibration en courant est réalisée à l'aide d'un moniteur de contrôle Keithlet 2400. Celle-ci est très importante car elle permet d'obtenir le courant idéal pour effectuer la mesure, qui sera utilisé par la suite pour réaliser la mesure par effet Hall (quand cela est possible). Les mesures de résistivité sont effectuées en cinq points de l'échantillon afin de s'assurer de l'homogénéité des propriétés électriques.

b) Mesure par effet Hall

L'effet Hall est une technique de mesure utilisée pour la caractérisation électrique des semi-conducteurs. Elle donne accès à la résistivité, la mobilité, la concentration de porteurs et au type de dopage d'un matériau. L'effet Hall est obtenu en créant un courant dans un matériau semi-conducteur tout en lui appliquant un champ magnétique (perpendiculaire au sens du courant créé). Dans ces conditions, un déplacement électronique a lieu dans le semi-conducteur et les charges négatives qui en résultent auront tendance à s'accumuler sur l'un des côtés du matériau plutôt que l'autre, créant une tension appelée tension de Hall. Cette tension proportionnelle au courant et au champ magnétique peut être mesurée sur la face latérale du barreau aimanté. La plupart des systèmes à effet Hall sont de type Van der Pauw.

Durant l'étude, nous avons utilisé un système d'effet Hall ECOPIA HMS-3000 de type Van Der Pauw. L'appareil est composé d'un porte substrat (20 mmx20 mm), d'un système permettant de délivrer un flux magnétique (0,55 Tesla) et d'un réceptacle permettant de refroidir l'échantillon si nécessaire (avec de l'azote liquide). Les échantillons sont fixés au porte substrat par quatre clips surmontés de pointes. Dans certains cas, il est nécessaire d'appliquer un contact d'indium sur la couche mince afin d'obtenir une mesure. D'autre part, les résistivités ne peuvent être mesurées qu'entre 10^{-4} et $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, les concentrations de porteurs entre 10 et 10^{21} cm^{-3} et les mobilités entre 1 et $10^7 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ pour des courants allant de 1 nA à 10 mA.

E - Profilométrie

La profilométrie est une technique de mesure permettant de mesurer la topographie, la rugosité et l'épaisseur d'une surface. Suivant les modèles, il sera possible de mesurer des variations allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de microns. Les profilomètres à contact sont munis d'une pointe, généralement en diamant, qui balaye la surface à mesurer suivant l'axe x et mesure les variations de hauteur suivant l'axe z. La réalisation d'un profil $P(x) = z$ est possible car la pointe exerce une force constante sur la surface de l'échantillon. Le principal inconvénient de ces instruments est le fait qu'il y a un risque de détérioration de la surface si celle-ci n'est pas suffisamment rigide. Le profilomètre utilisé durant l'étude est un Veeco Dektak 6M. Il permet de détecter des variations d'épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres (≈ 40 nm) au minimum. En dessous de cette valeur, la résolution est trop faible pour permettre une mesure fiable. Toutes les marches sont réalisées par gravure chimique, mais le procédé de gravure varie suivant le matériau étudié. Le Tableau 1 présente les procédés de gravure utilisés suivant les couches minces étudiées.

Tableau 1 Procédé de gravure chimique des couches minces étudiées

Matériaux	Solution	Température	Vitesse de gravure
$\text{In}_2\text{S}_3 - \text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$	Acide nitrique 45%	Ambiante	≈ 100 nm/min
$\text{ZnO} - \text{Zn}(\text{O},\text{S})$	Acide chlorhydrique molaire	Ambiante	$1 \mu\text{m}/\text{min}$
$\text{ZnS} - \text{Zn}(\text{O},\text{S})$ riche en soufre ($\text{S}/\text{O} + \text{S} > 0,8$)	Acide nitrique 45%	Ambiante	100 nm/min

Les mesures sont effectuées 3 à 5 fois sur chaque échantillon afin d'en mesurer l'homogénéité. Notons également que l'erreur sur la mesure est inférieure à 5%.

Annexe 3-1 : Propriétés des couches minces d'In₂S₃

Le Tableau 2 suivant présente un récapitulatif des propriétés des couches minces d'In₂S₃ et de ses dérivés, synthétisées à partir de diverses techniques de dépôt.

Tableau 2 Propriétés des couches minces d'In₂S₃.

Matériau	Composition	Température (°C)	Structure cristalline	Bande interdite (eV)	Transition	Références
ALD						
In ₂ S ₃	In/S = 0,7 (3% Cl)	300-400	β-tétraгонаle	2,3	Indirect	[196]
In ₂ S ₃	In/S = 0,7	150-160	Amorphe	3,3	Pseudo-direct	[197]
In ₂ S ₃	In/S = 0,67	120-220	β-tétraгонаle	2,7-2,8	Indirect	[1]
In ₂ S ₃	In/S = 0,67	110-240	β-tétraгонаle	2,08	Indirect	[199]
In ₂ S ₃	In/S = 0,67	140-210	β-tétraгонаle	2,7	Indirect	[201]
In ₂ S ₃	In/S = 0,67	140-240	β-tétraгонаle	-	Indirect	[202]
In ₂ S ₃ (cette étude)	In/S = 0,7 – 0,9	140-220	β-tétraгонаle	2-2,1	Indirect	[203]
ZnIn _x S _y	[In] = [11-73%]	200	β-tétraгонаle - ZnS Cubique	2-3,6	Indirect - direct	[217]
(co)-Evaporation						
In _x S _y	In/S = 1	100	β-tétraгонаle	-	-	[204][205]
In _x S _y	In/S = 1	120-320	β-tétraгонаle	2,4-2,5	-	[206]
In _x S _y	-	300	β-tétraгонаle	2,8	Direct	[207]
In ₂ (S,O) ₃	[Al] = [0-20%]	0-180	β-tétraгонаle	2,1-2,9	Direct	[208]
(In _x Al _{1-x}) ₂ S ₃	[O] = [0-8,5%]	200	β-tétraгонаle	2-2,2	Indirect	[209]
Pulvérisation cathodique						
In _x S _y		200-250				[210]
Pyrolyse						
In ₂ S ₃	In/S = 0,2-0,4	250	β-tétraгонаle	2,57-2,63	Direct	[211]
In ₂ (S,O) ₃	In/S = 0,6-3,25	450	In ₂ O ₃ cubique – β cubique-In ₂ S ₃	3,85-3,95	Direct	[212]
CBD						
In(S,O,OH)	In/S = 1,75 – O/S = 1	70	-	2,54	Direct	[213]
In(S,O,OH)	-	70	α cubique – β tétraгонаle	2,64	Direct	[214]
In ₂ S ₃ – In(OH) ₃	-	60	amorphe - β-tétraгонаle	3,5	Pseudo-direct	[207]
ZnS-In ₂ S ₃	Zn/In = 0,3-0,4 - Zn/S = 0,2-03	60-80		3,3	-	[215]
Electrodépôt						
In ₂ S ₃	In/(S+O+C/4)=0,7	60	-	-	-	[216]

Annexe 3-2 Schéma de la molécule d'In(acac)₃

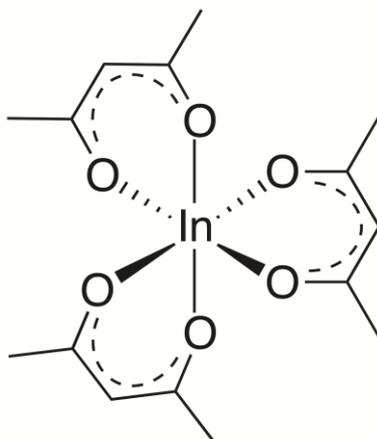


Figure 5 Représentation de la structure moléculaire de l'In(acac)₃.

Annexe 4-1 Propriétés des couches minces ZnO-ZnS et Zn(O,S)

Le Tableau 3 suivant présente un récapitulatif des propriétés des couches minces de ZnO et Zn(O,S), synthétisées à partir de diverses techniques de dépôt.

Tableau 3 Propriétés des couches minces ZnO-ZnS et Zn(O,S)

Matériau	Composition	Température (°C)	Structure cristalline	Bande interdite (eV)	Transition	Références
ALD						
ZnO	Stoechio.	120	Hexagonale	3,3	Direct	[273] [274]
ZnS	S/Zn = 0,97	120	Hexagonale	3,55	Direct	
Zn(O,S)	S/Zn = 0,25-0,92	300	Hexagonale – amorphe	3,15-3,55	Direct	[275]
	S/Zn = 0,01-0,94	160	Hexagonale – amorphe	2,6-3,6	Direct	[197]
	S/Zn = 0,01-0,97	120	Hexagonale - amorphe	2,6-3,55	Direct	[263]
	S/Zn = 0,13-0,82	120-220	Hexagonale-amorphe-cubique		Direct	[276]
CBD						
ZnS	S/Zn = 1,12	60-80	Hexagonale	4,05	Direct	[277]
Zn(S,O,OH)	S/Zn = 1, [O+OH]<35%		Cubique	3,8*	Direct*	[278]
	S/(S+O)=0,78-0,99	70-80		3,8	Direct	[279][280]
Pulvérisation cathodique						
ZnS	Stoechio.	25-300	cubique	3,6-3,9	Direct	[281]
Zn(O,S)	S/Zn = 0-1	340	Hexagonale	2,6-3,6	Direct	[282]
	S/Zn = 0-1	300	Hexagonale -amorphe	2,7-3,6	Direct	[283]
Dépôt par laser pulsé						
Zn(O,S)	S/Zn = 0-1	ambiante	Hexagonale	2,9-3,27	Direct	[285]
Pyrolyse						
Zn(O,S)	S/Zn = 0,05-0,9	300-400	Hexagonale-cubique	2,7-3,5	Direct	[286]

Annexe 5 – 1 : Fabrication et caractérisation des cellules photovoltaïques

A - Fabrication des dispositifs standards

Les dispositifs photovoltaïques standards sont constitués d'un empilement Verre/Mo/CIGS/CdS/ZnO-i/ZnO:Al. Dans cette section, il s'agit de présenter les méthodes de fabrication et les propriétés de chacune des couches.

Le contact arrière en molybdène est synthétisé par pulvérisation cathodique à décharge continue (DC) sur un substrat de verre sodocalcique. Une cible rectangulaire de molybdène ayant une pureté de 99,95% est utilisée. Le dépôt est réalisé en deux étapes au cours desquelles : (1) la couche d'accroche est synthétisée à une pression de 20 mTorr et une puissance DC de 1 A et (2) la couche conductrice est synthétisée à une pression de 2 mTorr et une puissance de 1,3 A. Avant tout dépôt, un plasma d'argon est réalisé pour enlever la contamination surfacique du verre et activer la surface. La couche de molybdène a une épaisseur typique de 800 ± 50 nm et présente un R_{\square} d'environ $0,17 \Omega$.

L'absorbeur en $Cu(In,Ga)Se_2$ est synthétisé par co-évaporation à partir d'un procédé en trois étapes (Cf Chapitre I). Les absorbeurs utilisés au cours de l'étude ont une épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$ et présentent un rapport $Ga/(In+Ga)$ de l'ordre de 0,3. Dès la sortie du réacteur de co-évaporation, la synthèse de la couche tampon en sulfure de cadmium est réalisée sur l'absorbeur. Lorsque le dépôt de CdS n'est pas réalisé après la sortie de l'échantillon du réacteur, un décapage KCN est effectué. Par ailleurs, au cours de cette étude, des absorbeurs à base de CIGS électro-déposé seront également utilisés. Ces absorbeurs sont réalisés par électro-dépôt de CuInGa, suivi d'un recuit soufre/sélénium comme décrit dans les travaux de Oliva *et al* [349].

La couche tampon en sulfure de cadmium est synthétisée par dépôt par voie chimique en solution à 60°C à partir d'une solution classique à base de thiourée - $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, d'acétate de cadmium $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et d'ammoniaque - NH_4OH respectivement utilisés comme précurseurs de soufre, de cadmium et comme agent complexant. Le matériau a une épaisseur standard de 50 ± 5 nm et possède un gap d'environ $2,4$ eV.

Les couches fenêtres de ZnO intrinsèque – ZnO-i et de ZnO:Al sont synthétisées par pulvérisation cathodique à décharge radiofréquence (RF). La couche mince de ZnO-i est synthétisée à une pression de 5 mbar et une puissance de 65 W, tandis que celle de ZnO:Al est déposée à une pression de 0,9 mbar et une puissance de 90 W. Le ZnO-i a une épaisseur de 80 nm et possède une résistivité supérieure à $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$. Le ZnO:Al mesure 400 nm d'épaisseur et a une résistance $R_{\square} = 20 \Omega$.

La gravure mécanique est réalisée dès lors que l'empilement complet a été réalisé. Des cellules carrées de surface de $0,1 \text{ cm}^2$ sont isolées mécaniquement et un contact électrique est réalisé sur le substrat de molybdène afin que les cellules puissent être caractérisées. Bien que les facteurs de forme mesurés pour ce type de cellules soient 4 à 5% inférieurs à ceux généralement

obtenus en utilisant des grilles métalliques (à cause de la résistance de contact plus élevée), cette solution a été préférée car elle simplifie et diminue la durée de fabrication des cellules. La surface standard des échantillons est de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, ce qui correspond à 36 cellules.

B - Caractérisation des dispositifs photovoltaïques

Les dispositifs étudiés durant l'étude ont été caractérisés par des mesures courant-tension – $J(V)$ sous illumination et à l'obscurité à partir d'un simulateur solaire AAA équipé d'une lampe à Xénon, utilisée comme source lumineuse. Le simulateur est calibré à partir d'une cellule de référence à base de silicium et fournit une illumination AM 1,5 (1000 W/m^2) et la température du substrat est fixée à température ambiante.

Les résistances série (R_s) et parallèle (R_{sh}) ont également été étudiées. Pour cela, les courbes $J(V)$ enregistrées à l'obscurité ont été ajustés à partir d'un programme réalisé par J.P Connolly. Ces ajustements ont été réalisés sur des courbes $J(V)$ représentées en échelle logarithmique, car pour une diode idéale cette relation est exponentielle. Dans ce cas, les facteurs d'idéalité ont été fixés à 1 et à 2 pour la première et la deuxième diode respectivement. De cette façon, les valeurs du courant de saturation des deux diodes, ainsi que les valeurs des résistances R_s et R_{sh} ont pu être obtenues.

Les mesures de rendement quantique externe ont été réalisées à partir d'un monochromateur Spectral Product CM110 sur les cellules présentant les meilleurs rendements de conversion.

Dans la suite, le sigle PVD (Physical Vapor Deposition) renvoie à la technique de pulvérisation cathodique. Le rendement, la tension en circuit ouvert, le courant de court-circuit et le facteur de forme seront indiqués par les abréviations η , V_{oc} , J_{sc} et FF . Les performances indiquées se rapportent à la cellule qui présente le meilleur rendement du dispositif de surface $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, sauf indication contraire.

Annexe 5 – 2 : Synthèse de ZnO et ZnO:Al par ALD

Dans cette section, la synthèse de ZnO et de ZnO:Al est envisagée par variation de la durée de purge après les pulses de précurseurs. Le Tableau 4 présente les paramètres de croissance des couches minces étudiées.

Tableau 4 Paramètre de croissance des couches minces de ZnO et ZnO:Al synthétisées par ALD.

Paramètres	ZnO	ZnO :Al
T _{dep}	160°C	160°C
Précurseurs	DEZ, H ₂ O	DEZ, TMA, H ₂ O
Séquence ALD	ZnO = { DEZ/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = 0,1/x/0,1/x s } · 1000 où x = { 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 }	ZnO = { DEZ/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = 0,1/x/0,1/x s } · 19 Al ₂ O ₃ = { TMA/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = 0,1/2/0,1/2 s } Avec x = { 0,5 ; 1 ; 2 }
Substrat	Verre borosilicate	Verre borosilicate

Les deux matériaux ayant déjà largement été étudiés durant la thèse de P.Genevée, cette étude consiste à déterminer dans quelles conditions la vitesse de croissance peut être améliorée tout en maintenant les résistivités souhaitées.

Les Figures 6.a et b présentent l'évolution de la vitesse de croissance et de la résistivité des couches minces de ZnO (en noir) et ZnO:Al (en bleu). Pour mettre en avant les durées des procédés, les vitesses de croissance sont présentées en nm/min. En augmentant la durée de purge, la vitesse de croissance du ZnO diminue de 7,1 nm/min à 0,8 nm/min. Ramenées au nombre de cycles, les vitesses de croissance évoluent entre 1,4 et 1,6 Å/cycle. Cependant, parallèlement, la résistivité du ZnO diminue de $4,3 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ à $2,4 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$. Or, il a été démontré (bien que cela reste encore débattu) que les couches fenêtres – ZnO résistives avaient un effet positif sur les performances des cellules et leur métastabilités [63][62]. Des temps de purge courts sont donc envisageables, bien que les critères de croissance ALD ne soient très probablement pas respectés.

L'évolution de la vitesse de croissance et de la résistivité du ZnO:Al montre les mêmes tendances que celles observées pour le ZnO intrinsèque. À la différence de celui-ci, il est important que les couches minces de ZnO:Al aient des résistivités suffisamment faibles ($< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) pour assurer la collecte des porteurs en face avant. Pour les temps de purge étudiés ici, ce n'est pas le cas. En effet, la résistivité la plus faible - $5,5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ est obtenues à 3 secondes de temps de purge. Des temps de purge longs (> 4 s) seraient donc souhaitables pour obtenir les propriétés voulues. Cependant, la durée de dépôt étant très élevée dans ces conditions ($> 1\text{h}45$), un compromis est donc nécessaire entre vitesse de croissance et résistivité.

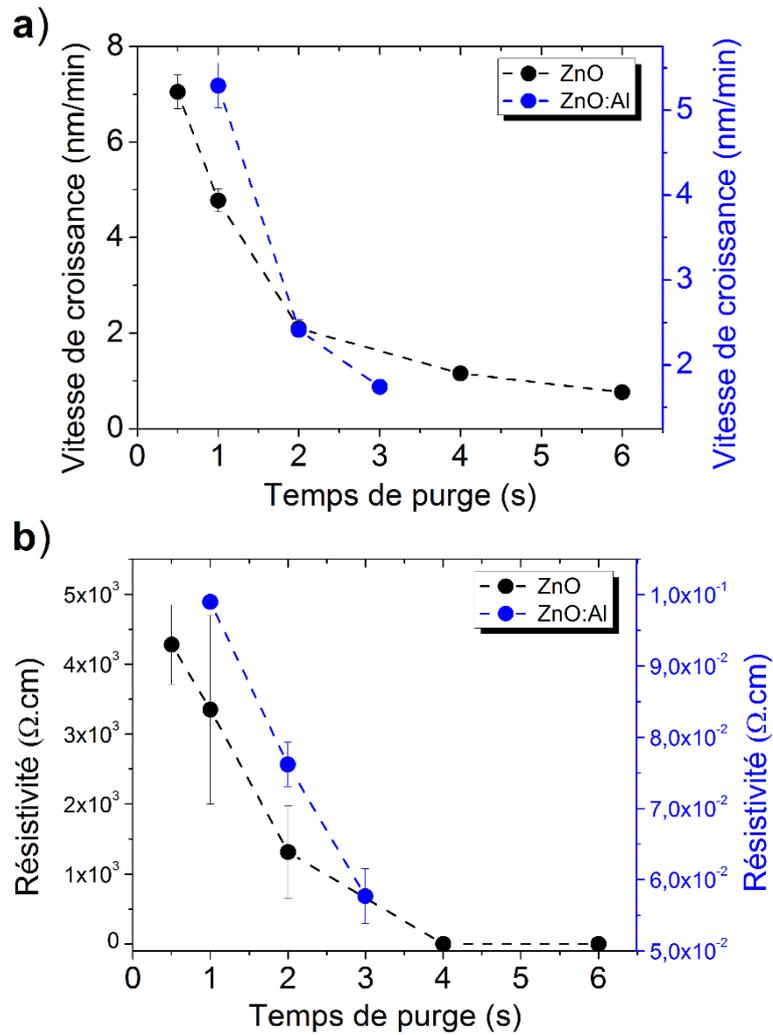


Figure 6 Influence des durées de purge des précurseurs sur a) la vitesse de croissance et b) la résistivité des couches minces de ZnO et ZnO:Al.

Dans tout le Chapitre 5, les couches minces de ZnO-i ont été synthétisées à partir du procédé suivant : $400 \cdot \{ \text{DEZ}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 0,1/0,5/0,1/0,5 \text{ s} \}$. Celui-ci nous permet de réaliser la synthèse d'une couche mince de ZnO très résistive ($5 \cdot 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) d'épaisseur de 50 nm en 10 minutes. Le ZnO:Al sera synthétisé à partir de la séquence ALD suivante : $19 \cdot \{ \text{DEZ}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 0,1/2/0,1/2 \text{ s} \} + \{ \text{TMA}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 0,1/2/0,1/2 \text{ s} \}$, répétée 75 fois afin d'obtenir une épaisseur de 300 nm. Bien que les temps de purge de ce procédé aient mené à des couches minces peu conductrices, il a été choisi car il permet de synthétiser le ZnO:Al en un temps acceptable – 1h45 min.

Annexe 5 – 3 : Cellules photovoltaïques Mo/CIGS/In₂(S,O)₃/ZnO/ZnO:Al

A- Influence du rapport H₂S/(O₂ plasma+H₂S) – Mise au point du procédé

Lors de nos premières études sur la couche tampon d'In₂(S,O)₃ par PEALD, nous avons mis en place le procédé qui suit. La synthèse de l'In₂(S,O)₃ a été réalisée avec de l'In(acac)₃ portée à une température de 200°C, du sulfure d'hydrogène – H₂S et un plasma Ar/O₂ ayant une concentration d'oxygène de 40% et portée à une puissance de 2600 W. Les premières couches tampons d'In₂(S,O)₃ ont été synthétisées avec la séquence ALD suivante : $n \cdot \{ \text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,1/5/0,1/5 \text{ s} \} + 2 \cdot \{ \text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{O}_2 \text{ plasma}/\text{N}_2 = 0,1/2/3/7 \text{ s} \}$, où $n = \{ 15 ; 20 ; 30 ; 35 \}$, correspondant respectivement à $\{ 11,8 ; 9,1 ; 6,3 ; 5,4 \}$ % de cycles In₂O₃. La température de dépôt est fixée à 160°C.

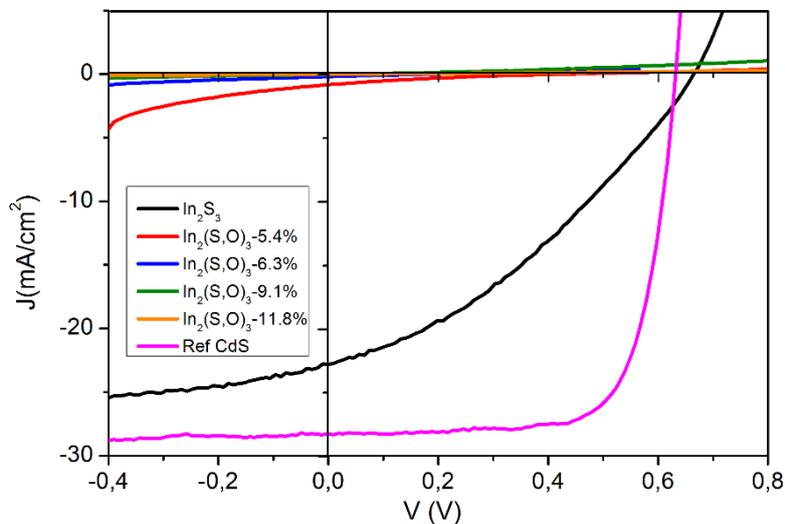


Figure 7 Influence du rapport H₂S/(O₂ plasma+H₂S) des couches minces d'In₂(S,O)₃ sur les caractéristiques J(V) sous illumination des cellules.

La Figure 7 présente l'influence du rapport H₂S/(O₂ plasma+H₂S) des couches minces d'In₂(S,O)₃ sur les caractéristiques J(V) des cellules. Les caractéristiques J(V) des cellules fabriquées avec une couche tampon d'In₂S₃ synthétisée dans les mêmes conditions que l'In₂(S,O)₃ sans pulse d'In₂O₃ (en noir) et une couche tampon en CdS sont également présentées (en rose). Précisons qu'aucun décapage KCN, ni aucun recuit n'ont été effectués sur ces cellules. L'analyse des caractéristiques J(V) met en évidence l'absence d'effet photovoltaïque sur les dispositifs CIGS/In₂(S,O)₃, alors même que l'échantillon standard a un rendement de 12,6%, un Voc = 614 mV, un Jsc = 28 mA/cm² et un FF = 72%. De plus, le dispositif CIGS/In₂S₃, qui devrait présenter une caractéristique J(V) similaire à celle de la cellule standard, présente des performances bien en-deçà de ce qui est attendu. Le Tableau 5 présente un récapitulatif des performances obtenues. En augmentant le nombre de cycles In₂O₃, le Voc diminue, tandis que le facteur de forme augmente sensiblement. Cependant, tous deux présentent des valeurs très faibles. Parallèlement, le Jsc reste quasiment à 0 pour l'ensemble des dispositifs étudiés. L'ensemble de ces observations indique qu'il y a une détérioration de la jonction dans les cellules CIGS/In₂(S,O)₃.

Tableau 5 Influence du rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ des couches minces d' $In_2(S,O)_3$ sur les performances de cellules.

Nombre de cycle In_2O_3 (%)	Epaisseur (nm)	η (%)	Voc (mV)	Jsc (ma/cm ²)	FF (%)
Ref. CdS	≈50	12,6	614	28	72
0 (In_2S_3)	18	5,3	670	23	35
5,4	60	0	490	1	17
6,3	67	0	280	0	24
9,1	70	0	50	0	25
11,8	72	0	50	0	25

B- Optimisation de la puissance, de la composition du plasma et de $T_{In(acac)_3}$

Dans cette étude, nous avons ajusté les paramètres de croissance durant la synthèse de l' $In_2(S,O)_3$. Le précurseur d' $In(acac)_3$ est portée à une température de 160°C, afin d'éviter sa décomposition et l'insertion de fragments acac dans la couche. La puissance plasma est fixée à 600 W car, il s'agit de la puissance minimale nécessaire pour initier le plasma dans les conditions de croissance explorées. De plus, la concentration en oxygène du plasma a due être ajustée et est désormais de 5%. Le Tableau 6 présente les paramètres de croissance des couches minces d' $In_2(S,O)_3$ utilisées dans cette étude.

Tableau 6 Paramètre de croissance des couches minces d' $In_2(S,O)_3$ -ALD en variant leur composition.

Paramètres	$In_2(S,O)_3$
T_{dep}	160°C
$T_{In(acac)_3}$	160°C
Précurseurs	$In(acac)_3$, H_2S , plasma O_2
Séquence ALD	$n \cdot In_2S_3 + 2 \cdot In_2O_3$ $In_2S_3 = \{In(acac)_3/N_2/H_2S/N_2 = 0,1/5/0,1/5 \text{ s}\}$ $In_2O_3 = \{In(acac)_3/N_2/Plasma \ O_2/N_2 = 0,1/5/7/3 \text{ s}\}$ où $n = \{20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 100 ; 200\} \rightarrow In_2O_3 \ \% = \{9,1; 6,3; 4,8 ; 3,8 ; 2 ; 1\} \%$
Puissance plasma	600 W
Substrats	$CIGS_{EV}$, $CIGS_{ED}$ et verre borosilicate

La Figure 8 présente l'influence du rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ des couches minces d' $In_2(S,O)_3$ sur les caractéristiques J(V) des cellules après optimisation de la température d' $In(acac)_3$ et des paramètres du plasma et le Tableau 7 présente un récapitulatif des performances obtenues. Un certain nombre d'observations ressortent en comparant ces caractéristiques à celles de la Figure 7. La première concerne la puissance plasma : à composition égale i.e. rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ fixe, l'optimisation des paramètres de dépôt n'a pas permis d'éviter la dégradation importante de la jonction $CIGS/In_2(S,O)_3$. C'est typiquement ce qui est observé pour les dispositifs dont l' $In_2(S,O)_3$ a été synthétisé avec 6,3 et 9,1% de cycles In_2O_3 .

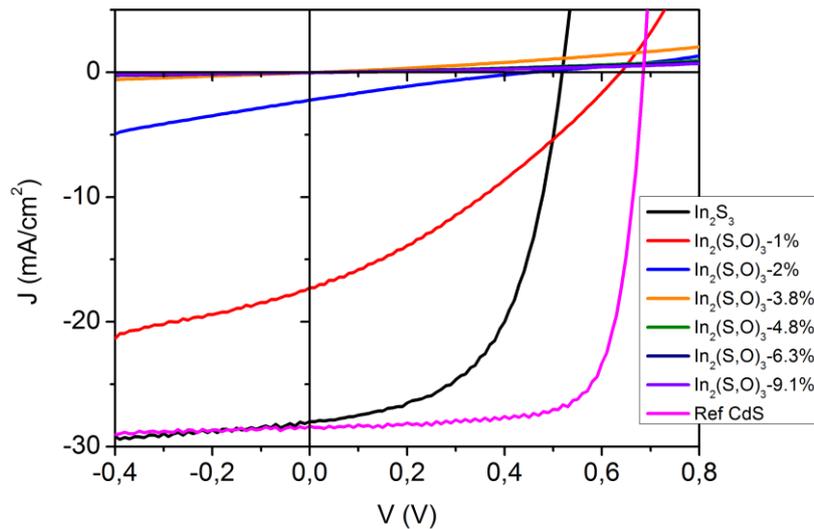


Figure 8 Influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma}+\text{H}_2\text{S})$ des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur les caractéristiques $J(V)$ des cellules après optimisation de la température d' $\text{In}(\text{acac})_3$ ($T_{\text{source}} = 160^\circ\text{C}$) et des paramètres du plasma ($P_{\text{plasma}} = 600 \text{ W}$, concentration $\text{O}_2 = 5\%$).

La seconde concerne le niveau de dopage de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$: une baisse significative du nombre de cycle $\text{In}_2\text{O}_3 - 1\%$ est nécessaire pour obtenir des cellules présentant un rendement de conversion non négligeable. Comme nous avons pu le voir précédemment, l'analyse des performances montre qu'en diminuant le nombre de cycles In_2O_3 , le V_{oc} des cellules $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ augmente. D'ailleurs, lorsqu'il est de 1%, celui-ci est nettement supérieur au V_{oc} de la cellule $\text{CIGS}/\text{In}_2\text{S}_3$, indiquant que le plasma pourrait passiver certains défauts de la surface du CIGS. En revanche, le faible J_{sc} mesuré pour le cellule $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -1% suggère que la collecte des porteurs photo-générés n'est pas optimale, sans doute à cause d'un mauvais alignement de bande à l'hétéro-interface. Enfin, soulignons que les performances de la cellule $\text{CIGS}/\text{In}_2\text{S}_3$ sont encore bien en dessous de celles obtenues pour la cellule de référence CIGS/CdS .

Tableau 7 Influence du rapport $\text{H}_2\text{S}/(\text{O}_2 \text{ plasma}+\text{H}_2\text{S})$ des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur les performances des cellules après optimisation de la température d' $\text{In}(\text{acac})_3$ et des paramètres du plasma.

Nombre de cycles In_2O_3 (%)	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)
Ref, CdS	14,6	700	28	74
0- In_2S_3	8,2	520	28	56
1	3,6	640	17,3	32
2	0,23	450	2,2	22
3,8 – 9,1	0	0	0	24

À partir de ces observations, plusieurs problématiques peuvent être posées :

Est-il nécessaire de réduire la puissance plasma lorsque le nombre de cycles In_2O_3 est déjà très faible ? Il est nécessaire de réduire la puissance plasma car des études XPS récentes montrent qu'à 2600 W le plasma et/ou ses radicaux réagissent sur une profondeur d' In_2S_3 de 25 nm. Réduire la puissance plasma à des valeurs inférieures à 1000 W (ici elle est de 600 W) permet

de diminuer la concentration d'oxygène dans les couches. Nous l'avions vu durant le chapitre III, cela signifie également que les mécanismes d'échange entre le plasma Ar/O₂ et les couches sous-jacentes sont moins importants ou alors que les radicaux d'oxygène sont moins réactifs. Dans les deux cas, il faut s'attendre à ce que la longueur de diffusion des espèces soit plus faible à 600 W et que la surface du CIGS soit très probablement moins endommagée à l'issue d'un dépôt d'In₂(S,O)₃ à 2600 W.

Pourquoi des nombres de cycles In₂O₃ très faibles sont nécessaires pour obtenir des cellules photovoltaïques efficaces ? Cette problématique est similaire à la précédente. En effet, elle revient à discuter sur la réactivité du plasma vis-à-vis de l'In₂(S,O)₃ et du CIGS. Cependant, à la différence de la puissance plasma qui est limitante, le nombre de cycles In₂O₃ et donc le niveau de dopage peut être encore ajusté. Cependant, l'insertion d'oxygène n'aura d'intérêt que si elle permet d'augmenter le J_{sc}. L'analyse des résultats montrent que ce n'est pas le cas, même après les ajustements effectués dans cette étude. Cependant, dans le meilleur des cas, il faut au moins 100 cycles d'In₂S₃ avant de réaliser le premier pulse plasma pour que la cellule soit efficace.

Aux faibles nombres de cycles d'In₂O₃, pourquoi les performances des cellules CIGS/In₂(S,O)₃ ne sont pas similaires ou supérieures à celles des cellules CIGS/In₂S₃ ? Faut-il diminuer davantage le nombre de cycles In₂O₃ ? Dans cette étude comme dans la précédente, le rendement de la cellule CIGS/In₂S₃ est nettement supérieur à ceux obtenus pour les cellules CIGS/In₂(S,O)₃. Il est aussi important de signaler que l'épaisseur des couches d'In₂(S,O)₃ déposées est jusqu'à trois fois plus importante (entre 50 et 70 nm) que celle des couches d'In₂S₃ qui donnent les meilleurs rendement de conversion [66][1]. L'un des axes de progression envisagé consiste donc à réduire l'épaisseur des couches tampons d'In₂(S,O)₃. Par ailleurs, en diminuant le nombre de cycle In₂O₃ au-delà des taux actuellement étudiés, le dopage risque d'être inefficace et ne pas remplir sa fonction première qui est de permettre d'augmenter le gap optique, tout en permettant d'ajuster l'alignement de bande à l'interface absorbeur/couche tampon.

C- Epaisseur des couches tampons et métastabilités

Afin d'étudier le comportement métastable des cellules CIGS/In₂(S,O)₃ et CIGS/In₂S₃, des analyses J(V) ont été réalisées après que les cellules soient restées 1h sous illuminations avant et après recuit. Les Figures 9.a et b présentent les performances obtenues avant et après illumination des cellules pendant 1h, et après l'étape de recuit. L'analyse des figures montre que les deux types de cellules étudiés sont très peu métastables. En effet, dans les deux cas, les seules cellules présentant un effet métastable prononcé sont les cellules ayant les couches tampons de plus faible épaisseur. D'ailleurs dans le cas des cellules CIGS/In₂S₃, la métastabilité augmente quand l'épaisseur de la couche tampon diminue. Ces métastabilités tiennent probablement leur origine dans l'existence de recombinaisons importantes aux interfaces CIGS/couche tampon des dispositifs. Ceci est confirmé par une augmentation importante de leurs FF et de leurs Voc.

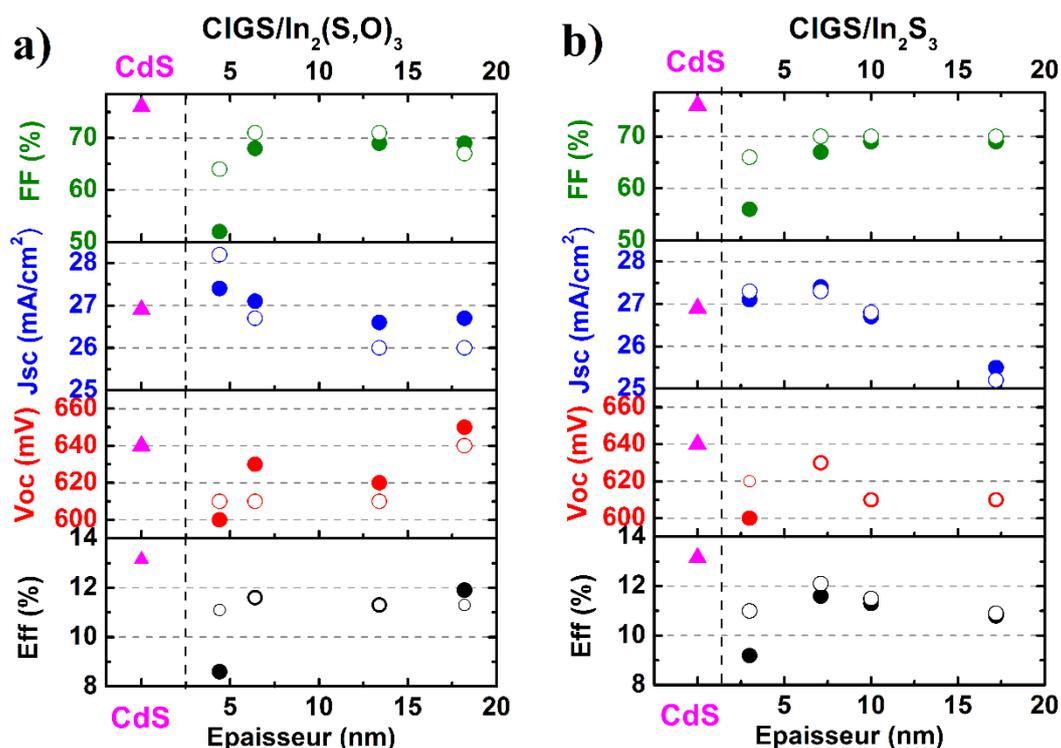


Figure 9 Influence de l'épaisseur des couches minces a) d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et b) d' In_2S_3 sur les performances des cellules. Les cercles pleins et les cercles vides correspondent respectivement aux performances avant et après 1 heure sous illumination.

Une autre observation importante concerne la cellule $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -18,3 nm. Cette cellule a la particularité de perdre en rendement (11,9%→11,3%) après 1h sous illumination, mettant en évidence son manque de stabilité. Buffière *et al* ont montré que la stabilité des cellules $\text{CIGS}/\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ pouvait être affectée par l'épaisseur de la couche tampon [62]. Bien que la couche tampon étudiée soit différente, il est très probable que l'épaisseur de la couche tampon soit responsable de ce comportement métastable de la cellule. Pour améliorer la stabilité des cellules, les solutions existantes consistent à réduire l'exposition à l'air entre la synthèse des différentes couches ou encore de modifier la couche fenêtre [62]. Cela devient particulièrement pertinent lorsqu'on sait que les couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ subissent une importante oxydation lorsqu'elles sont soumises à l'air (Cf section 3.5).

D- Influence de la température de dépôt

Dans la suite, les cellules à base d'absorbeur co-évaporé seront notées CIGS_{EV} , tandis que celles à base d'absorbeur électro-déposé ($\text{CIG}(\text{S},\text{Se})$) seront notées CIGS_{ED} .

Dans cette section, nous allons étudier l'influence de la température de croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sur les performances des cellules photovoltaïques. Le Tableau 8 présente les paramètres de croissance des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ synthétisées par ALD sur CIGS co-évaporé et électro-déposé en variant leur température de croissance.

Tableau 8 Paramètre de croissance des couches minces d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -ALD en variant leur température de croissance.

Paramètres	$\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$
T_{dep}	160-220°C
$T_{\text{In}(\text{acac})_3}$	160°C
Précurseurs	$\text{In}(\text{acac})_3$, H_2S , plasma O_2
Séquence ALD	$\text{In}_2\text{S}_3 = \{\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,1/5/0,1/5 \text{ s}\} \cdot 100$ $\text{In}_2\text{O}_3 = \{\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{Plasma } \text{O}_2/\text{N}_2 = 0,1/5/7/3 \text{ s}\} \cdot 2$ $\rightarrow \text{In}_2\text{O}_3 \text{ \%} = 1\%$
Puissance plasma	600 W
Substrats	CIGS_{EV} , CIGS_{ED} et verre borosilicate
Epaisseur	{5 ; 4,6 ; 3,8 ; 3,7} nm

La Figure 10.a présente l'influence de la température de dépôt sur les performances des cellules $\text{CIGS}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ à base d'absorbeur co-évaporé. Avant tout post traitement, La première observation qui peut être faite est la quasi constance du rendement de conversion lorsque la température de croissance varie. Celui-ci varie en effet entre 8,2 et 8,6%, alors même que la cellule de référence présente un rendement de 11,2%.

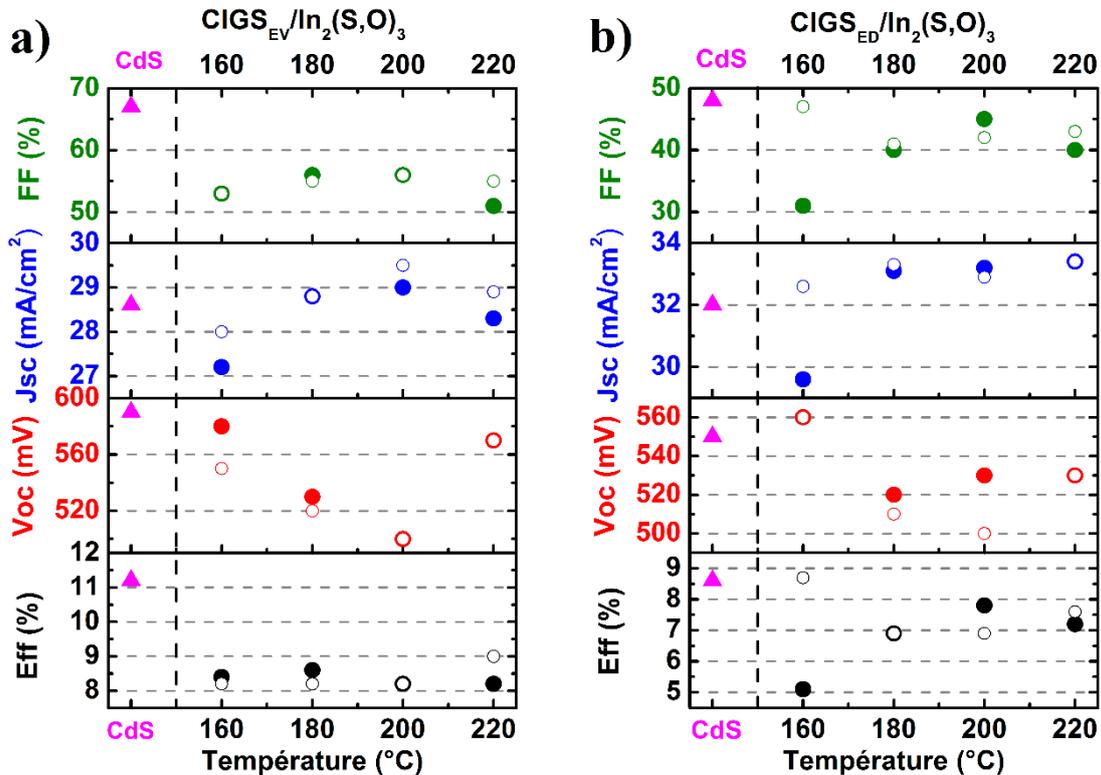


Figure 10 Influence de la température de dépôt sur les performances des cellules a) $\text{CIGS}_{\text{EV}}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ et b) $\text{CIGS}_{\text{ED}}/\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Les cercles pleins et les cercles vides correspondent respectivement aux performances avant et après 1 heure sous illumination.

En analysant les autres performances, on constate que celui-ci est limité par les faibles facteurs de forme mesurés pour les cellules. Parallèlement, le Voc diminue entre 160 et 200°C, puis augmente entre 200 et 220°C, tandis que la tendance contraire est observée pour le Jsc. Dans les sections précédentes, nous avons vu que les Jsc de ces cellules ne dépassent quasiment jamais ceux des cellules de référence. Ici c'est toujours le cas, cependant augmenter la température de croissance au-delà de 160°C permet de franchir cette limite. En revanche, les Voc qui étaient généralement bons deviennent ici passablement mauvais, indiquant qu'augmenter la température mène à une augmentation des recombinaisons dans la cellule. Après 1 heure sous illumination, les performances des cellules restent quasi constantes, suggérant qu'elles sont très peu métastables.

Le comportement des cellules CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ à base d'absorbeur électro-déposé est plus contrasté. En effet, la Figure 10.b met en évidence une nette augmentation de leurs performances entre 160 et 180°C. L'augmentation du facteur de forme avec la température indique que la qualité de la jonction s'améliore. Quant aux Jsc et aux Voc, ils suivent également des tendances très similaires à celles observées pour les cellules à base d'absorbeur co-évaporé, suggérant l'existence d'une barrière proche de la jonction pour les cellules dont la couche tampon est synthétisée entre 160 et 200°C. Par ailleurs, un effet light soaking important existe pour la cellule CIGS/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -160°C. Après 1 heure d'illumination, cette cellule voit son Jsc et son FF augmenter significativement indiquant qu'il y a une collecte plus importante des porteurs photo-générés et une réduction des pertes résistives dans la cellule. Dans le cas de cette étude, le rendement maximum de conversion est obtenu pour la cellule CIGS_{ED}/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ -160°C – 8,7%, qui est comparable à celui de la cellule de référence CIGS/CdS - 8,6% .

Discussion

L'influence de la température de croissance de l' In_2S_3 sur les performances des cellules à base de CIGS a fait l'objet de nombreuses études [1][326][327]. Dans tous les cas, les auteurs ont montré une augmentation globale des performances avec la température de synthèse de l' In_2S_3 . Ici, un tel phénomène ne semble pas se produire dans le cas des cellules CIGS_{EV}/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, alors que pour les cellules CIGS_{ED}/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ il est nettement plus évident. Dans le cas des cellules à base d'absorbeur co-évaporé, c'est sans doute l'épaisseur des couches tampons déposées qui pourrait expliquer une telle limitation. En effet, celle-ci est inférieure à l'épaisseur optimale pour les cellules CIGS_{EV}. Dans le cas des cellules CIGS_{ED}/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$, les performances optimales sont obtenues à des épaisseurs inférieures à 5 nm. C'est ce qui explique que les écarts de performance entre la cellule de référence et les cellules à base d' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ sont plus faibles lorsque l'absorbeur est électro-déposé. D'autre part, il semble que les hautes températures soient propices à une amélioration de la qualité de la jonction, sans doute due à des phénomènes d'interdiffusion favorables à l'interface CIGS_{ED}/ $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$. Il a été démontré que ces phénomènes permettaient d'améliorer les propriétés de la jonction grâce à la diffusion de cuivre et de sodium dans l' In_2S_3 [1][327].

Annexe 5 – 4 : Cellules photovoltaïques Mo/CIGS/Zn(O,S)-PEALD/ZnO/ZnO:Al

Dans cette partie, nous menons une étude parallèle des effets de la composition du Zn(O,S) en faisant varier le rapport le rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ et de la puissance plasma appliquée. Le Tableau 9 présente les conditions expérimentales dans lesquels ont été effectués les dépôts. Les puissances plasma étudiées sont de 1400 W ou 600 W et dans les deux cas il contient 5% d'oxygène. Un décapage KCN a été effectué sur l'absorbeur avant la synthèse de la couche tampon. Aucun post-traitement n'a été effectué.

Tableau 9 Paramètre de croissance des couches minces de Zn(O,S)-PEALD en variant leur température de croissance.

Paramètres	CIGS/Zn(O,S)-PEALD	
T_{dep}	160°C	
Précurseurs	DEZ, H_2S , plasma O_2	
Séquence ALD	$ZnO = \{DEZ/N_2/O_2 \text{ plasma}/N_2 = 0,5/2/4/1 \text{ s}\} \cdot n$ $ZnS = \{DEZ/N_2/H_2S/N_2 = 0,5/2/0,1/4 \text{ s}$ Avec $n = \{2 ; 8 ; 10\} \rightarrow ZnS\% = \{33; 11; 9\}\%$	
Puissance plasma	1400 W	600 W
Substrat	CIGS _{EV} et verre borosilicate	CIGS _{EV} et verre borosilicate
Epaisseurs	{33 ; 24} nm	{20 ; 16 ; 13 nm} nm

La Figure 11 présente les mesures $J(V)$ de cellules CIGS/Zn(O,S)-PEALD fabriquées en variant le rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ et la puissance plasma lors de la synthèse de la couche tampon de Zn(O,S). Cette figure montre que toutes les cellules sont shuntées, quelle que soit la composition ou la puissance plasma choisie. En effet, en variant la composition à 1400 W aucun bénéfice n'apparaît et pour les deux cellules présentées la jonction semble avoir subi une dégradation importante. Diminuer la puissance plasma et augmenter le nombre de cycle de ZnS ne suffisent pas à éviter la détérioration des cellules.

À partir de ces observations, il apparaît que la Zn(O,S) synthétisé par PEALD présente des limitations substantielles qui ne permettent pas d'obtenir des cellules photovoltaïques présentant un rendement de conversion. Le comportement de ces cellules est analogue avec ce qui avait été observé initialement avec l' $In_2(S,O)_3$ -PEALD. Cependant, dans le cas de l' $In_2(S,O)_3$, il avait été possible de remédier au shunt des cellules en abaissant la puissance plasma et en allant vers des taux de dopage plus faibles. Ici la différence majeure est que le plasma Ar/ O_2 n'est plus utilisé pour injecter un dopant mais pour constituer le matériau de base – le ZnO. Si elle est envisagée, l'optimisation du Zn(O,S)-PEALD devrait donc être très complexe. En effet, des études récentes montrent que le plasma a une réactivité très importante vis-à-vis des couches sous-jacentes. De plus, il apparaît qu'un ajustement de l'épaisseur de cette couche tampon ne suffira pas à obtenir des rendements de conversion corrects. Pour autant, nous avons vu au Chapitre IV que le Zn(O,S)-PEALD présentait des propriétés ajustables et viables (bien que moins bonnes que celles du Zn(O,S)-ALD) pour son utilisation en tant que couche tampon. En effet, ces couches minces sont très transparentes (>83%) et avec des gaps optiques élevés et modulables, bien que peu denses ($d < 4,5 \text{ g/cm}^3$) et très résistives (résistivité $> 10^5 \Omega.cm$).

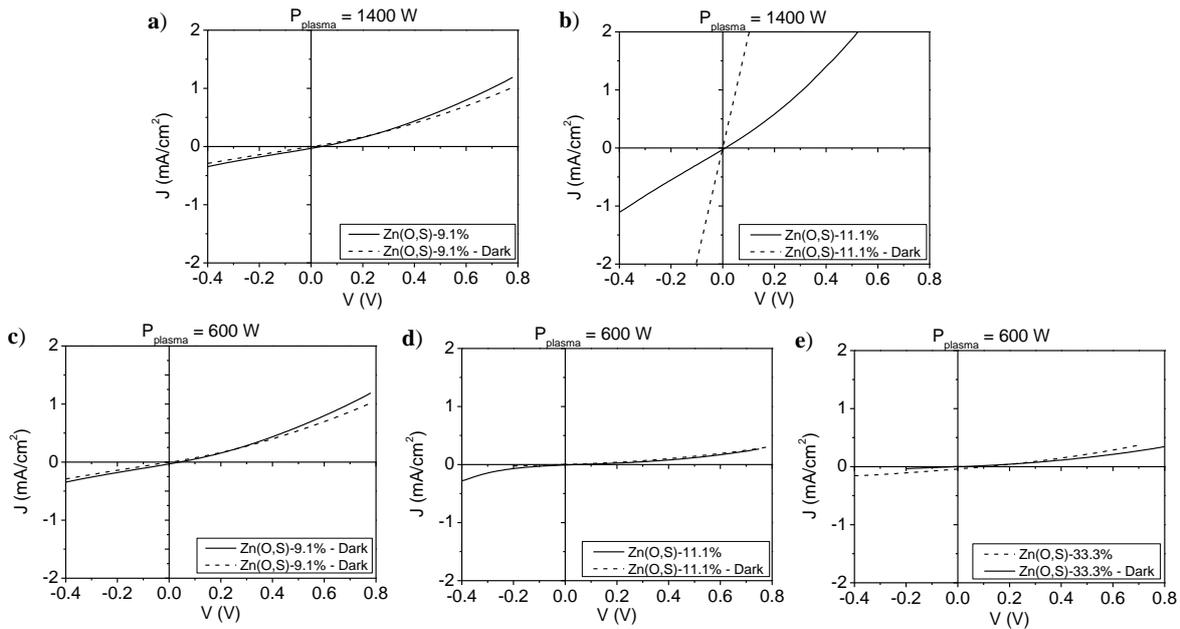


Figure 11 Mesures J(V) sous illumination et à l'obscurité de cellules CIGS/Zn(O,S)-PEALD dans différentes conditions. a), b) Influence du rapport $H_2S/(O_2 \text{ plasma}+H_2S)$ à $P_{\text{plasma}} = 1400 \text{ W}$ et c), d) et e) à $P_{\text{plasma}} = 600 \text{ W}$.

Nous avons démontré que les limitations essentielles concernaient le procédé. Rappelons que dans des conditions optimales, le plasma ne peut s'initier qu'à des puissances élevées, car la pression dans la chambre de réaction est relativement élevée. Ici, pour réaliser la synthèse du Zn(O,S) à 600 W - dans des conditions standards, la quantité de précurseur utilisée a été beaucoup plus importante qu'à 1400 W. En dépit de ces contraintes, il existe une solution alternative. Celle-ci consiste à synthétiser le Zn(O,S)-PEALD suivant la méthode utilisée pour déposer l' $In_2(S,O)_3$. Ainsi, au lieu d'utiliser comme matériau de base le ZnO et d'insérer des pulses de ZnS, il faudrait réaliser l'inverse et insérer des pulses plasma durant un dépôt de ZnS. En d'autres termes, il faudrait inverser le rapport dopant/dopé généralement utilisé dans les procédés ALD de synthèse du Zn(O,S). Ainsi les dommages créés à la jonction par le plasma seraient fortement limités. De telles expérimentations sont en cours d'investigation.

Annexe 5 – 5 : Influence de la couche fenêtre de ZnO-i sur les propriétés des cellules CIGS/Zn(O,S)

Suivant la couche fenêtre utilisée, des modifications importantes peuvent se produire à l'interface CIGS/Zn(O,S). Des études ont montré que la résistivité de la couche de ZnO-i modifiait significativement les propriétés de cellule [63][350]. Ainsi, une couche de ZnO-i très résistive ($> 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) permettra d'augmenter le Voc et le FF et par la suite d'augmenter le rendement définitif de la cellule. D'ailleurs, elle permet également de réduire considérablement les métastabilités des cellules à base de Zn(O,S) [62]. Ici, nous proposons une étude de l'influence de la couche fenêtre sur les performances des cellules CIGS/Zn(O,S). À partir des résultats du chapitre V, il est clair que le ZnO-i ALD possède les propriétés nécessaires pour substituer le ZnO-i synthétisé par pulvérisation cathodique. Nous allons surtout étudier les performances des couches fenêtre de ZnO-i synthétisées par PEALD et de (Zn,Mg)O déposées par pulvérisation cathodique. Dans cette section, la synthèse du Zn(O,S) s'effectue dans les mêmes conditions que celles étudiée dans le Chapitre V.

A - Comparaison ZnO-ALD, ZnO-PEALD et ZnO-PVD

Le Tableau 10 présente les performances des cellules CIGS/Zn(O,S) en fonction de la couche fenêtre ZnO-i utilisée. Cette dernière a été réalisée par pulvérisation cathodique, ALD ou PEALD. Pour les couches synthétisées par ALD, la séquence ALD suivante a été utilisée : $\text{DEZ}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 0,1/1/0,1/1 \text{ s}$ (x300 cycles – durée : 11 min). Pour celles réalisées par PEALD, la séquence ALD suivante a été utilisée : $\text{DEZ}/\text{N}_2/\text{O}_2 \text{ plasma}/\text{N}_2 = 0,1/3/6/3 \text{ s}$ (x1000 cycles- durée : 3h22), avec une puissance plasma de 1800 W. Dans les deux procédés, les couches minces ont été synthétisées à une température de 160°C. Aucun décapage n'a été réalisé avant la synthèse de la couche tampon et la cellule finale n'a subi aucun recuit. Les résultats sont présentés avant et après illumination pendant 1 heure.

Tableau 10 Influence de la couche fenêtre utilisée sur les propriétés des cellules CIGS

Structure	Avant 1h sous illumination				Après 1h sous illumination			
	η (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)
CIGS/CdS/ZnO-i /ZnO:Al PVD	14,6	685	28.4	75				
CIGS/Zn(O,S)/ZnO-i- PEALD/ZnO:Al PVD	12,9	622	30	68	13,4	620	31	70
CIGS/Zn(O,S)/ZnO-i- ALD/ZnO:Al PVD	12,8	615	30	70	13	620	30	70
CIGS/Zn(O,S)/ZnO- i/ZnO:Al PVD	12,3	600	30	69	12,8	610	31	69

En comparant les cellules CIGS/Zn(O,S), le rendement maximum est obtenu pour la cellule ayant du ZnO-i PEALD. Celui-ci est suivi du ZnO-i ALD et enfin du ZnO-i PVD. Peu de différences sont observées en analysant les Jsc, alors que les ΔVoc sont relativement importants.

Le Voc des cellules utilisant du ZnO-i est plus élevé. L'analyse du FF montre qu'il est plutôt stable suivant la méthode de dépôt utilisée. Les bonnes performances obtenues pour les couches ayant du ZnO-i PEALD, sont très certainement dues à la résistivité de ces couches. En effet, dans la Chapitre IV, nous avons montré que sa résistivité évoluait entre $5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ et $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ suivant sa température de croissance. Le ZnO-i ALD, bien que lui aussi résistif ne l'est pas autant que le ZnO-i PEALD, mais les rendements restent similaires. Pour des temps de purges aussi courts, sa résistivité atteint $5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Par ailleurs, bien que ce procédé permette d'obtenir les meilleurs rendements, il est aussi très long (3h22 pour synthétiser une couche d'environ 50 nm). Depuis, le temps de dépôt de cette couche a été significativement réduit (30 min), ce qui permet à nouveau de l'envisager comme couche fenêtre alternative.

B- Comparaison ZnO-ALD, (Zn,Mg)O

La couche fenêtre alternative la plus utilisée dans les cellules CIGS/Zn(O,S) est le (Zn,Mg)O. Bien que nous ayons démontré au cours de ce chapitre, que son utilisation n'était pas nécessaire, ici nous présentons les raisons qui ont justifié ce choix. Par ailleurs, il s'agit également de comprendre comment cette couche fenêtre affecte les propriétés optoélectroniques des cellules CIGS/Zn(O,S)-ALD.

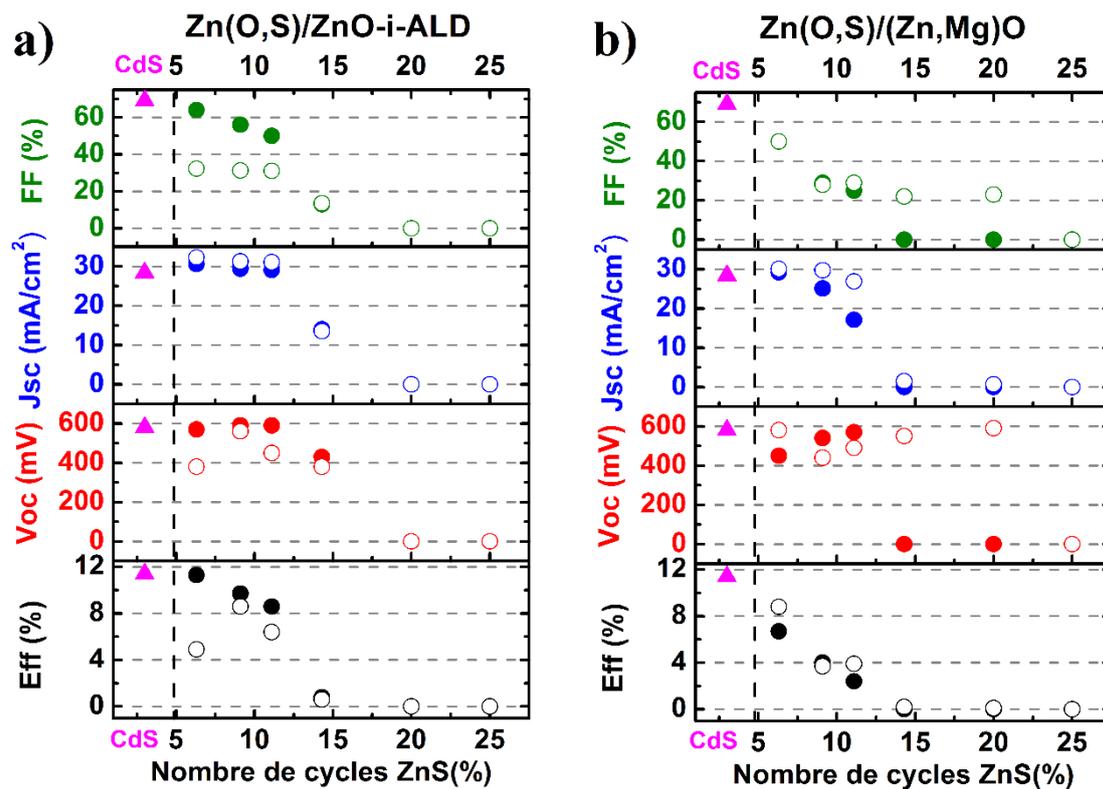


Figure 12 Influence de la couche fenêtre – a) ZnO-i-ALD et b) (Zn,Mg)O sur les performances des cellules CIGS/Zn(O,S) avant (cercles pleins) et après (cercles vides) recuit.

Les Figures 12.a et b présentent une comparaison entre les performances de cellule obtenues pour les cellules CIGS/Zn(O,S) avec une couche fenêtre de ZnO-i synthétisée par ALD ou une couche fenêtre de (Zn,Mg) en fonction du nombre de cycles ZnS. La première observation qui

peut être faite concerne le rendement de conversion maximum obtenu. Avec la couche fenêtre de ZnO-i ALD, ce rendement est de 11,3%, tandis qu'avec la couche fenêtre de (Zn,Mg)O il est seulement de 8,8%, sachant que la cellule de référence CIGS/CdS présente un rendement de 11,4%. Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, les cellules CIGS/Zn(O,S)/ZnO-i-ALD se placent au même niveau que les cellules de référence. Ce n'est pas le cas pour celles à base de (Zn,Mg)O. En ce qui concerne la tendance globale observée, on constate qu'à partir de 14% de cycles ZnS, quelle que soit la couche fenêtre utilisée, l'ensemble des performances se dégrade. Cette dégradation est due aux propriétés de la jonction CIGS/Zn(O,S) et est complètement indépendante de la couche fenêtre.

En analysant plus précisément les performances des cellules ayant du (Zn,Mg)O, on constate que celles-ci sont essentiellement limitées par les faibles facteurs de forme. Concrètement, cela s'explique par la mauvaise qualité de la jonction Zn(O,S)/(Zn,Mg)O et de faibles résistances parallèles. Bien que cette couche fenêtre n'ait pas fait l'objet d'une optimisation pour le Zn(O,S) synthétisé dans notre étude, cela démontre l'importance de bien ajuster les différentes interfaces de la cellule.

D'autre part, alors que le recuit dégrade les performances des cellules ayant du ZnO-i-ALD, signe de l'absence de métastabilités, c'est le phénomène contraire qui domine pour les cellules ayant du (Zn,Mg)O. Ces métastabilités sont très probablement dues à des recombinaisons dans ces cellules. Finalement, il est possible de fabriquer des cellules CIGS/Zn(O,S) en terminant l'empilement avec une couche fenêtre de ZnO-i synthétisée par ALD ou PEALD et une couche fenêtre de ZnO:Al synthétisée par pulvérisation cathodique.

Bibliographie

- [1] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, and D. Lincot, "High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD)," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 11, no. 7, pp. 437–443, 2003.
- [2] D. Hariskos, M. Ruckh, U. Ruhle, T. Walter, H. Schock, J. Hedstrom, and L. Stolt, "A novel cadmium free buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 41–42, pp. 345–353, Jun. 1996.
- [3] ZSW, "ZSW boosts efficiency of cadmium-free thin-film solar cells to world record level." 24-Feb-2015.
- [4] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, "Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 28–31, Jan. 2015.
- [5] P. Roca i Cabarrocas, R. Cariou, and M. Labrune, "Low temperature plasma deposition of silicon thin films: From amorphous to crystalline," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, no. 17, pp. 2000–2003, Sep. 2012.
- [6] F. Pierrat, V. Beugin, R. Gassilloud, L. Dussault, B. Pelissier, C. Leroux, P. Caubet, and C. Vallée, "Interface and plasma damage analysis of PEALD TaCN deposited on HfO₂ for advanced CMOS studied by angle resolved XPS and C–V," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 303, pp. 388–392, juin 2014.
- [7] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, "Ion bombardment effects on the microcrystalline silicon growth mechanisms and structure," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 299–302, Part 1, pp. 63–67, avril 2002.
- [8] BP, "Statistical Review of World Energy." 63rd edition, Jun-2015.
- [9] European Photovoltaic Industry Association, "Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018." 2014.
- [10] M. D. Archer and R. Hill, Eds., *Clean electricity from photovoltaics*. London: Imperial College Press, 2001.
- [11] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, and V. Bulović, "Pathways for solar photovoltaics," *Energy Env. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1200–1219, 2015.
- [12] National Renewable Energy Laboratory, "Best Research-Cell Efficiencies." http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, 2015.
- [13] Fraunhofer ISE, "Photovoltaics Report." <http://www.ise.fraunhofer.de/en/renewableenergy-data>, 18-Sep-2014.
- [14] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, and A. M. Hermann, "High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 2, p. 198, 1994.
- [15] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, mai 2014.
- [16] O. Gunawan, J. Kim, D. B. Mitzi, D. K. Sadana, T. K. Todorov, and I. B. M. Corporation, *Tandem solar cell with improved absorption material*. 2012.
- [17] S. Collavini, S. F. Völker, and J. L. Delgado, "Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 34, pp. 9757–9759, août 2015.
- [18] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, "Fundamental losses in solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 3, pp. 286–293, mai 2011.
- [19] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510, 1961.
- [20] T. Markvart and L. Castañer, "IIa-1 - Principles of Solar Cell Operation," in *Practical Handbook of Photovoltaics*, T. Markvart and L. Castañer, Eds. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, pp. 71–93.
- [21] J. I. Posada, "Optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂," phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
- [22] D. W. Niles, "Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 15, no. 6, p. 3044, Nov. 1997.
- [23] J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegård, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, and H. Schock, "ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance," in *Photovoltaic Specialists Conference, 1993., Conference Record of the Twenty Third IEEE, 1993*, pp. 364–371.
- [24] J. E. Granata, J. R. Sites, S. Asher, and R. J. Matson, "Quantitative incorporation of sodium in CuInSe₂ and Cu(In, Ga)Se₂ photovoltaic devices," in *Photovoltaic Specialists Conference, 1997., Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE, 1997*, pp. 387–390.
- [25] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, and F. Karg, "Na-induced effects on the electronic structure and composition of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 24, pp. 3431–3433, Jun. 1996.

- [26] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagedorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, "Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 1107–1111, Nov. 2013.
- [27] W. N. Shafarman and J. E. Phillips, "Direct current-voltage measurements of the Mo/CuInSe₂ contact on operating solar cells," in *Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, 1996, pp. 917–919.
- [28] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, "Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 118–122, mai 2001.
- [29] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälén, F. V. Kurdesau, A. N. Tiwari, and M. Döbeli, "Formation and characterization of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 433–438, juin 2005.
- [30] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bär, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J. D. Denlinger, K. Ramanathan, and R. Noufi, "Chemical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo/glass interfaces in thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6119–6122, mai 2007.
- [31] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, "Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 387–391, mai 2003.
- [32] Z. J. Li-Kao, N. Naghavi, F. Erfurth, J. F. Guillemoles, I. Gérard, A. Etcheberry, J. L. Pelouard, S. Collin, G. Voorwinden, and D. Lincot, "Towards ultrathin copper indium gallium diselenide solar cells: proof of concept study by chemical etching and gold back contact engineering," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 5, pp. 582–587, août 2012.
- [33] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise, "Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 739–747, décembre 2004.
- [34] M. Powalla, P. Jackson, W. Witte, D. Hariskos, S. Paetel, C. Tschamber, and W. Wischmann, "High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 51–58, Dec. 2013.
- [35] P. J. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, and J. H. Werner, "Formation of transparent and ohmic ZnO:Al/MoSe₂ contacts for bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and tandem structures," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 67–70, Jun. 2005.
- [36] M. I. Alonso, M. Garriga, C. A. Durante Rincon, E. Hernandez, and M. Leon, "Optical functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 74, no. 5, pp. 659–664, May 2002.
- [37] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield, and R. Noufi, "High efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells: processing of novel absorber structures," in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1994, 1994 IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth*, 1994, vol. 1, pp. 68–75 vol.1.
- [38] S. Schleussner, U. Zimmermann, T. Wätjen, K. Leifer, and M. Edoff, "Effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar-cell absorbers produced by multi-stage coevaporation," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 721–726, février 2011.
- [39] T. Klinkert, M. Jubault, F. Donsanti, D. Lincot, and J.-F. Guillemoles, "Ga gradients in Cu(In,Ga)Se₂: Formation, characterization, and consequences," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 6, no. 1, p. 011403, Jan. 2014.
- [40] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, "High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe₂ solar cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, no. 5, pp. 371–373, Mar. 1980.
- [41] W. N. Shafarman and J. Zhu, "Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(In,Ga)Se₂ films and devices," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 473–477, février 2000.
- [42] P. M. P. Salomé, V. Fjällström, P. Szaniawski, J. P. Leitão, A. Hultqvist, P. A. Fernandes, J. P. Teixeira, B. P. Falcão, U. Zimmermann, A. F. da Cunha de, and M. Edoff, "A comparison between thin film solar cells made from co-evaporated CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ using a one-stage process versus a three-stage process," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 3, no 17, pp. 470–478, 2014.
- [43] T. Klinkert, "Comprehension and optimisation of the co-evaporation deposition of Cu(In, Ga)Se₂ absorber layers for very high efficiency thin film solar cells," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [44] N. G. Dhere, "Scale-up issues of CIGS thin film PV modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 277–280, Jan. 2011.
- [45] W. Li, Y. Sun, W. Liu, and L. Zhou, "Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films solar cell by selenization process with Se vapor," *Sol. Energy*, vol. 80, no. 2, pp. 191–195, février 2006.
- [46] N.-M. Park, H. S. Lee, D.-H. Cho, Y.-D. Chung, K.-H. Kim, K.-S. Lee, and J. Kim, "Effect of Se flux on CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ film in reactive sputtering process," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 7, pp. 899–903, Nov. 2012.

- [47] J. Posada, M. Jubault, A. Bousquet, E. Tomasella, and D. Lincot, "In-situ optical emission spectroscopy for a better control of hybrid sputtering/evaporation process for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ layers," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 279-283, Mai 2015.
- [48] "Nexcis Photovoltaic energy," 2015. [Online]. Available: <http://www.nexcis.fr/fr/>. [Accessed: 07-Sep-2015].
- [49] D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-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, and O. Kerrec, "Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 725-737, Dec. 2004.
- [50] W. Wang, Y.-W. Su, and C. Chang, "Inkjet printed chalcopyrite CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin film solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 9, pp. 2616-2620, Sep. 2011.
- [51] N. Schneider, M. Bouttemy, P. Genevée, D. Lincot, and F. Donsanti, "Deposition of ultra thin CuInS₂ absorber layers by ALD for thin film solar cells at low temperature (down to 150 °C)," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 5, p. 054001, Fev. 2015.
- [52] M. J. Furlong, M. Froment, M. C. Bernard, R. Cortès, A. N. Tiwari, M. Krejci, H. Zogg, and D. Lincot, "Aqueous solution epitaxy of CdS layers on CuInSe₂," *J. Cryst. Growth*, vol. 193, no. 1-2, pp. 114-122, Sep. 1998.
- [53] M. Froment and D. Lincot, "Phase formation processes in solution at the atomic level: Metal chalcogenide semiconductors," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 10, pp. 1293-1303, juillet 1995.
- [54] Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, N. Nishitani, and T. Wada, "Chemical bath deposition of Cds buffer layer for GIGS solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 50, no. 1-4, pp. 71-77, Jan. 1998.
- [55] J. Kessler, K. Velthaus, M. Ruckh, R. Laichinger, H. Schock, and D. Lincot, "Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂, etching effects and growth kinetics," *Proc. Sixth Int. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, pp. 1005-1010, 1992.
- [56] T. Nakada and A. Kunioka, "Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In, Ga)Se₂ thin films during chemical-bath deposition process of CdS films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 17, pp. 2444-2446, Avr. 1999.
- [57] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [58] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A. n. Tiwari, and T. Törndahl, "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.*, vol. 18, no. 6, pp. 411-433, Sep. 2010.
- [59] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla, "Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules," *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 99-109, juin 2005.
- [60] U. Rau and M. Schmidt, "Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells — aspects of heterojunction formation," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1-2, pp. 141-146, mai 2001.
- [61] Köble, C., Greiner, D., Klaer, J., Lauermann, I., and Klenk, R., "The Role of Undoped ZnO in CuInS₂ Based Thin Film Solar Modules," 2009.
- [62] M. Buffière, N. Barreau, L. Arzel, P. Zabierowski, and J. Kessler, "Minimizing metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂/(CBD)Zn(S,O,OH)/i-ZnO-based solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, pp. 462-469, Jan. 2014.
- [63] R. Scheer, L. Messmann-Vera, R. Klenk, and H.-W. Schock, "On the role of non-doped ZnO in CIGSe solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 6, pp. 619-624, Sep. 2012.
- [64] Solar Frontier, "<http://www.solar-frontier.com/eng/news/2014/C031367.html>." 2014.
- [65] A. Hultqvist, C. Platzer Björkman, T. Törndahl, M. Ruth, and M. Edoff, "Optimization of i-ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with ALD buffers," 2007.
- [66] M. Powalla, W. Witte, P. Jackson, S. Paetel, E. Lotter, R. Wuerz, F. Kessler, C. Tschamber, W. Hempel, D. Hariskos, R. Menner, A. Bauer, S. Spiering, E. Ahlswede, T. M. Friedlmeier, D. Blazquez-Sanchez, I. Klugius, and W. Wischmann, "CIGS Cells and Modules With High Efficiency on Glass and Flexible Substrates," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, no. 1, pp. 440-446, Jan. 2014.
- [67] T. Nakada, Y. Ohkubo, N. Murakami, and A. Kunioka, "Transparent Conducting Boron-Doped Zinc Oxide Films Deposited by DC-Magnetron Sputtering in B₂H₆-Ar Mixtures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7R, p. 3623, Jul. 1995.
- [68] B. Sang, Y. Nagoya, K. Kushiya, and O. Yamase, "MOCVD-ZnO windows for 30 cm×30 cm CIGS-based modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 75, no. 1-2, pp. 179-184, Jan. 2003.
- [69] K. Kushiya, M. Ohshita, I. Hara, Y. Tanaka, B. Sang, Y. Nagoya, M. Tachiyuki, and O. Yamase, "Yield issues on the fabrication of 30 cm×30 cm-sized Cu(In,Ga)Se₂-based thin-film modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 75, no. 1-2, pp. 171-178, Jan. 2003.
- [70] T. Kobayashi and T. Nakada, "Effects of post-deposition treatments on transparent conducting ZnO:B thin films grown by MOCVD," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 5S1, p. 05FA03, May 2014.

- [71] D. Hariskos, V. Malinen, L. Bürkert, P. Jackson, S. Paetel, J. Skarp, and B. Dimmler, "Atomic Layer Deposition Of The Zn(O,S) Buffer Layer For Cigs-Based Solar Cells," presented at the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2013.
- [72] U. Zimmermann, M. Ruth, and M. Edoff, "Cadmium-free CIGS mini-modules with ALD-grown Zn (O, S)-based buffer layers," in *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference: proceedings of the international conference held in Dresden, Germany, 4-8 September 2006*, 2006, pp. 1831–1834.
- [73] T. Kobayashi, Z. Jehl Li Kao, and T. Nakada, "A comparative study of heat-light soaking effect on CIGS thin film solar cells with zinc compound buffer layers deposited by ALD and CBD processes," presented at the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2013.
- [74] J. Lindahl, U. Zimmermann, P. Szaniawski, T. Torndahl, A. Hultqvist, P. Salome, C. Platzer-Bjorkman, and M. Edoff, "Inline Cu(In,Ga)Se₂ Co-evaporation for High-Efficiency Solar Cells and Modules," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 3, pp. 1100–1105, Jul. 2013.
- [75] M. Nakamura, Y. Kouji, Y. Chiba, H. Hakuma, T. Kobayashi, and T. Nakada, "Energy Solution Business Center, Showa Shell Sekiyu KK, 123-1 Shimo-kawairi, Atsugi, Kanagawa 243-0206, Japan," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th*, 2013, pp. 0849–0852.
- [76] M. A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A. O. Pudov, and J. R. Sites, "ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂/Mo solar cell with 18.6% efficiency," in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003*, 2003, vol. 1, pp. 570–573 Vol.1.
- [77] K. Ramanathan, J. Mann, S. Glynn, S. Christensen, J. Pankow, J. Li, J. Scharf, L. Mansfield, M. Contreras, and R. Noufi, *A Comparative Study of Zn(O,S) Buffer Layers and CIGS Solar Cells Fabricated by CBD, ALD, and Sputtering*. New York: Ieee, 2012.
- [78] R. Klenk, A. Steigert, T. Rissom, D. Greiner, C. A. Kaufmann, T. Unold, and M. C. Lux-Steiner, "Junction formation by Zn(O,S) sputtering yields CIGSe-based cells with efficiencies exceeding 18%," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no 2, pp. 161-165, 2014.
- [79] A. Grimm, J. Just, D. Kieven, I. Laueremann, J. Palm, A. Neisser, T. Rissom, and R. Klenk, "Sputtered Zn(O,S) for junction formation in chalcopyrite-based thin film solar cells," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 4, no. 5–6, pp. 109–111, 2010.
- [80] T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, and Y. Haskimoto, "Cd free CIGS solar cells fabricated by dry processes," in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002*, 2002, pp. 656–659.
- [81] R. Sáez-Araoz, J. Krammer, S. Harndt, T. Koehler, M. Krueger, P. Pistor, A. Jasenek, F. Hergert, M. C. Lux-Steiner, and C.-H. Fischer, "ILGAR In₂S₃ buffer layers for Cd-free Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells with certified efficiencies above 16%," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 7, pp. 855–861, Nov. 2012.
- [82] T. Kobayashi, T. Kumazawa, Z. Jehl Li Kao, and T. Nakada, "Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with a combined ALD-Zn(O,S) buffer and MOCVD-ZnO:B window layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 129–133, décembre 2013.
- [83] A. Klein, "Energy band alignment in chalcogenide thin film solar cells from photoelectron spectroscopy," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 13, p. 134201, Apr. 2015.
- [84] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, and M. Kitagawa, "Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 83–88, Mar. 2001.
- [85] A. Sherman, *Chemical vapor deposition for microelectronics: Principles, technology, and applications*. 1987.
- [86] T. Kääriäinen, D. Cameron, M.-L. Kääriäinen, and A. Sherman, *Atomic layer deposition: principles, characteristics, and nanotechnology applications*, 2nd Edition. Beverly, MA: Scrivener Publishing, 2013.
- [87] R. L. Puurunen, "A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy: A Short History of Atomic Layer," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 20, no. 10–11–12, pp. 332–344, Dec. 2014.
- [88] T. Suntola, "Method for producing compound thin films," US Patent n°4058430 A.
- [89] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy," *Mater. Sci. Rep.*, vol. 4, no. 5, pp. 261–312, 1989.
- [90] V. Pore, K. Knapas, T. Hatanpää, T. Sarnet, M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, and K. Mizohata, "Atomic Layer Deposition of Antimony and its Compounds Using Dechlorosilylation Reactions of Tris(triethylsilyl)antimony," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 247–254, Jan. 2011.
- [91] M. de Keijsers and C. van Opdorp, "Atomic layer epitaxy of gallium arsenide with the use of atomic hydrogen," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 11, pp. 1187–1189, Mar. 1991.
- [92] A. Sherman, "Sequential chemical vapor deposition," US5916365 A, Juin-1999.
- [93] M. Knez, K. Nielsch, and L. Niinistö, "Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3425–3438, Nov. 2007.
- [94] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications," *Mater. Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, Jun. 2014.

- [95] D. Vaufrey, T. Maindron, Alternatives, *Electroluminescent display, illumination or indicating device, and its fabrication process*. 2009.
- [96] S. Kim, K.-A. CHO, D. Kim, J.-W. Jang, *Top-gate thin-film transistors using nanoparticles and method of manufacturing the same*. 2007.
- [97] M. S. Burberry, L. W. Tutt, M. S. Burberry, and L. W. Tutt, *Passivating ultra-thin azo with nano-layer alumina*. 2013.
- [98] K. HÄRKÖNEN and Beneq Oy, *Transparent inorganic thin-film electroluminescent display element and method for manufacturing it*. 2013.
- [99] C. W. Han and L. G. Philips Lcd. Co., *Thin film transistor and manufacturing method thereof*. 2005.
- [100] Y. Min, E. Bae, W. Park, and L. Samsung Electronics Co., *Method of manufacturing field emission electrode having carbon nanotubes with conductive particles attached to external walls*. 2011.
- [101] A. P. Ghosh and E. K. Company, *Apparatus and method for encapsulating an OLED formed on a flexible substrate*. 2003.
- [102] J.-K. Kim, S.-J. Seo, S.-H. Kim, J.-H. Cheon, and L. Samsung Display Co., *Method of fabricating organic light-emitting display and organic light-emitting display fabricated by the method*. 2011.
- [103] I. J. Raaijmakers, "Current and Future Applications of ALD in Micro-Electronics," 2011, pp. 3–17.
- [104] K. Ahn, L. Forbes, K. Ahn, and L. Forbes, *Lanthanide oxide/zirconium oxide atomic layer deposited nanolaminate gate dielectrics*. 2003.
- [105] C.-G. Kim, Y.-K. Lee, T.-M. Chung, K.-S. An, S.-S. Lee, W.-T. Cho. Technology, *Method of depositing nanolaminate film for non-volatile floating gate memory devices by atomic layer deposition*. 2007.
- [106] K.-R. Yoon, H. Choi, S.-H. Lee, D.-S. Choi, K. Park, Y. Kim, S. Kim, and C.-Y. You, *Methods of forming dielectric structures and capacitors*. 2005.
- [107] J. Beynet, P. Wong, A. Miller, S. Locorotondo, D. Vangoidsenhoven, T.-H. Yoon, M. Demand, H.-S. Park, T. Vandeweyer, H. Sprey, Y.-M. Yoo, and M. Maenhoudt, "Low temperature plasma-enhanced ALD enables cost-effective spacer defined double patterning (SDDP)," 2009, p. 75201J–75201J–7.
- [108] O. Lühn, C. Van Hoof, W. Ruythooren, and J.-P. Celis, "Barrier and seed layer coverage in 3D structures with different aspect ratios using sputtering and ALD processes," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 10, pp. 1947–1951, Oct. 2008.
- [109] I. Raaijmakers, P. Soinenen, and E. Granneman, *Trench isolation for integrated circuit*. 2001.
- [110] Y. Ma, S. S. Kher, K. Ahmed, T. Goyani, M. Mahajani, J. Ravi, Y.-C. Huang, and I. Applied Materials, *Atomic layer deposition processes for non-volatile memory devices*. 2008.
- [111] T. A. Lowrey, C. H. Dennison, and I. Ovonyx, *Utilizing atomic layer deposition for programmable device*. 2001.
- [112] Y. Wang, V. Gopal, I. Hashim, D. Pramanik, T. Chiag, and I. Intermolecular, *Atomic layer deposition of metal oxide materials for memory applications*. 2011.
- [113] Y. Ono, W.-W. Zhuang, R. Solanki, and I. Sharp Laboratories Of America, *Methods of using atomic layer deposition to deposit a high dielectric constant material on a substrate*. 2001.
- [114] X. Lu, S. Ganguli, A. Noori, M. Mahajani, S. C. Chen, Y. Lei, X. Fu, W. Tang, S. Gandikota, and I. Applied Materials, *Methods for manufacturing metal gates*. 2013.
- [115] K. Y. Ahn, L. Forbes, K. Y. Ahn, L. Forbes, and M. T. Inc, *Atomic layer deposition of cmos gates*. 2003.
- [116] R. H. Matero, L. Lindroos, H. Sprey, J. W. Maes, D. D. Roest, D. Pierreux, K. van der Jeugd, L. D'Urzo, T. E. Blomberg, *Atomic layer deposition of antimony oxide films*. 2012.
- [117] J. Beynet, H. S. Park, N. Inoue, and A. G. K. Ltd, *Method of forming semiconductor patterns*. 2011.
- [118] C. Basceri, T. M. Graettinger, and I. Micron Technology, *MIM capacitor with metal nitride electrode materials and method of formation*. 2002.
- [119] S. D. Lopatin, C. Galewski, T. T. N. Nogami, and I. Advanced Micro Devices, *Method of copper interconnect formation using atomic layer copper deposition and a device thereby formed*. 2002.
- [120] J. Cyril Cabral, H. Kim, S. M. Rossnagel, and I. B. M. Corporation, *Atomic layer deposition of metallic contacts, gates and diffusion barriers*. 2003.
- [121] H. Shinriki, K. Namba, D. Jeong, *Atomic composition controlled ruthenium alloy film formed by plasma-enhanced atomic layer deposition*. 2008.
- [122] A. R. Londergan, B. R. Natarajan, E. Gousev, J. R. Webster, D. Heald, and I. Qualcomm MemS Technologies, *MEMS cavity-coating layers and methods*. 2010.
- [123] N. Matono and S. M. (H K.) Ltd, *Perpendicular magnetic write head, having side shields coupled to a leading shield and apart from a trailing shield*. 2007.
- [124] N. Samal and I. Veeco Instruments, *Plasma enhanced atomic layer deposition method*. 2013.
- [125] J. Bachmann, "Atomic layer deposition, a unique method for the preparation of energy conversion devices," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 245–248, Mar. 2014.
- [126] J. H. Shim, H. Huang, M. Sugawara, F. B. Prinz, and L. Honda Motor Co., *Solid oxide fuel cell components tuned by atomic layer deposition*. 2008.

- [127] X. Jiang, X. Tian, F. B. Prinz, S. F. Bent, J. H. Shim, M. Sugawara, H. Huang, U. L. S. Junior, H. M. C. Ltd, *Layer-structured fuel cell catalysts and current collectors*. 2008.
- [128] K. Vaidya, H. K. Ponnekanti, K. Vaidya, and H. K. Ponnekanti, *Selective atomic layer deposition of passivation layers for silicon-based photovoltaic devices*. 2012.
- [129] E. J. Thimsen, S. C. Riha, A. B. F. Martinson, J. W. Elam, M. J. Pellin, and L. Uchicago Argonne, *Atomic layer deposition of quaternary chalcogenides*. 2012.
- [130] B. M. Sager, C. R. Leidholm, M. R. Roscheisen, *Formation of cigs absorber layer materials using atomic layer deposition and high throughput surface treatment*. 2008.
- [131] J. T. Hupp, H.-J. Son, and N. University, *Metal oxide-encapsulated dye-sensitized photoanodes for dye-sensitized solar cells*. 2013.
- [132] C.-C. Wang, K.-F. Lee, F.-Y. Tsai, M. H. Zheng, C.-Y. Huang, S.-C. Lin, J.-R. Huang, and I. T. R. Institute, *Encapsulation film, package structure utilizing the same, and method for forming the package structure*. 2011.
- [133] N. Dasgupta, W. Lee, T. P. Holme, and F. B. Prinz, *Quantum confinement solar cell fabricated by atomic layer deposition*. 2010.
- [134] E. M. Kelder, J. R. V. Ommen, J. Nijenhuis, and T. U. Delft, *Method for covering particles, especially a battery electrode material particles, and particles obtained with such method and a battery comprising such particle*. 2007.
- [135] K. Le Van, H. Groult, A. Mantoux, L. Perrigaud, F. Lantelme, R. Lindström, R. Badour-Hadjean, S. Zanna, and D. Lincot, "Amorphous vanadium oxide films synthesised by ALCVD for lithium rechargeable batteries," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 592–601, Sep. 2006.
- [136] H. Huang, F. B. Prinz, J. H. Shim, M. Sugawara, H. M. C. Ltd, *Solid oxide fuel cell components tuned by atomic layer deposition*. 2008.
- [137] A. Kongkanand, F. T. Wagner, S. M. George, L. Baker, *Nucleation of ultrathin, continuous, conformal metal films using atomic layer deposition and application as fuel cell catalysts*. 2011.
- [138] H. P. Mungekar, L. Zhang, D. Severin, and I. Applied Materials, *Passivation film stack for silicon-based solar cells*. 2013.
- [139] M.-J. Chen, W.-C. Hsu, S.-H. Ho, *Semiconductor structure combination for thin-film solar cell and manufacture thereof*. 2009.
- [140] L. Craig, *Formation of CIGS Absorber Layer by Atomic Layer Deposition*. 2005.
- [141] P. F. Carcia, R. S. Mclean, *Barrier-coated thin-film photovoltaic cells*. 2010.
- [142] C. C. A. Yu, T. Kawana, N. Nagaoka, and S. Corporation, *Battery separator, method of manufacturing a battery separator, battery, battery pack, and electronic apparatus*. 2013.
- [143] M. H. Yoon, S. Y. Lee, G. I. O. S. A. Technology, *Method of manufacturing silicon nanowire array*. 2014.
- [144] J. J. VanDersarl, A. M. Xu, N. A. Melosh, and T. B. O. T. O. T. L. S. J. University, *Nanotube structures, methods of making nanotube structures, and methods of accessing intracellular space*. 2012.
- [145] J. Bachmann, Jing, M. Knez, S. Barth, H. Shen, S. Mathur, U. Gösele, and K. Nielsch, "Ordered Iron Oxide Nanotube Arrays of Controlled Geometry and Tunable Magnetism by Atomic Layer Deposition," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 31, pp. 9554–9555, août 2007.
- [146] J. John F. Conley, Y. Ono, R. Solanki, and I. Sharp Laboratories Of America, *Method for depositing a nanolaminate film by atomic layer deposition*. 2003.
- [147] X. He, W. Liu, C. Zhu, and G. Jiang, "CdS Thin Films Deposited by CBD Method on Glass," *Chin. J. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 4, pp. 471–476, Aug. 2011.
- [148] H. T. Jeon, G. HAM, H. Choi, S. Shin, and L. Intellectual Discovery Co., *Photoelectrode for photoelectrochemical cell, method of manufacturing the same, and photoelectrochemical cell including the same*. 2014.
- [149] J. A. Van Delft, D. Garcia-Alonso, and W. M. M. Kessels, "Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 7, p. 074002, 2012.
- [150] J. R. Bakke, K. L. Pickrahn, T. P. Brennan, and S. F. Bent, "Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition," *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, pp. 3482–3508, Sep. 2011.
- [151] N. Hayafuji, G. M. Eldallal, A. Dip, P. C. Colter, N. A. El-Masry, and S. M. Bedair, "Atomic layer epitaxy of device quality AlGaAs and AlAs," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 82–83, pp. 18–22, décembre 1994.
- [152] Y. Ohtake, K. Kushiya, M. Ichikawa, A. Yamada, and M. Konagai, "Polycrystalline Cu(InGa)Se₂ Thin-Film Solar Cells with ZnSe Buffer Layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 11R, p. 5949, Nov. 1995.
- [153] S. Lee, Y. H. Im, and Y.-B. Hahn, "Two-step growth of ZnO films on silicon by atomic layer deposition," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 22, no. 2, pp. 334–338, 2005.
- [154] P. Genevée, *Synthèse de couches minces à base de sulfures et d'oxydes par dépôt chimique en phase vapeur à flux alternés (ALCVD) pour applications photovoltaïques dans les cellules à base de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS)*. Paris 6, 2012.

- [155] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 4, p. 042112, Jul. 2006.
- [156] H. M. T. Nguyen, H.-Y. Tang, W.-F. Huang, and M. C. Lin, "Mechanisms for reactions of trimethylaluminum with molecular oxygen and water," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1035, pp. 39–43, Mai 2014.
- [157] W. J. Potscavage, S. Yoo, B. Domercq, and B. Kippelen, "Encapsulation of pentacene/C60 organic solar cells with Al_2O_3 deposited by atomic layer deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 25, p. 253511, Jul. 2007.
- [158] O. Nalamasu, C. Gay, V. L. Pushparaj, K. K. Singh, R. J. Visser, M. A. Foad, R. Hofmann, and I. Applied Materials, *Carbon nanotube-based solar cells*. 2010.
- [159] C.-Y. Chang, K.-T. Lee, W.-K. Huang, H.-Y. Siao, "High-Performance, Air-Stable, Low-Temperature Processed Semitransparent Perovskite Solar Cells Enabled by Atomic Layer Deposition," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 14, pp. 5122–5130, Jul. 2015.
- [160] B. J. Kim, D. H. Kim, Y.-Y. Lee, H.-W. Shin, G. S. Han, J. S. Hong, K. Mahmood, T. K. Ahn, Y.-C. Joo, K. S. Hong, N.-G. Park, S. Lee, and H. S. Jung, "Highly efficient and bending durable perovskite solar cells: toward a wearable power source," *Energy Env. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 916–921, 2015.
- [161] M. Ritala and M. Leskelä, "Chapter 2 - Atomic layer deposition," in *Handbook of Thin Films*, H. S. Nalwa, Ed. Burlington: Academic Press, 2002, pp. 103–159.
- [162] R. G. Gordon, "Overview of ALD Precursors and Reaction Mechanisms," 2011.
- [163] J. W. Elam, A. B. F. Martinson, M. J. Pellin, and J. T. Hupp, "Atomic Layer Deposition of In_2O_3 Using Cyclopentadienyl Indium: A New Synthetic Route to Transparent Conducting Oxide Films," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 15, pp. 3571–3578, Jul. 2006.
- [164] Z. Jin, S. Shin, D. H. Kwon, S.-J. Han, and Y.-S. Min, "Novel chemical route for atomic layer deposition of MoS_2 thin film on SiO_2/Si substrate," *Nanoscale*, vol. 6, no. 23, pp. 14453–14458, Nov. 2014.
- [165] R. L. Puurunen, "Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: A Theoretical Model," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 9, no. 5, pp. 249–257, Oct. 2003.
- [166] H. Kim, "Characteristics and applications of plasma enhanced-atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 20, pp. 6639–6644, 2011.
- [167] Profijt, HB (Harald), "Plasma-surface interaction in plasma-assisted atomic layer deposition," 2012.
- [168] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2005.
- [169] E. Tomasella, C. Meunier, and S. Mikhailov, "a-C:H thin films deposited by radio-frequency plasma: influence of gas composition on structure, optical properties and stress levels," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 141, no. 2–3, pp. 286–296, juin 2001.
- [170] E. Tomasella, L. Thomas, C. Meunier, M. Nadal, and S. Mikhailov, "Coupled effects of bombarding ions energy on the microstructure and stress level of RFPECVD a-C:H films: correlation with Raman spectroscopy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 174–175, pp. 360–364, Sep. 2003.
- [171] C. S. Corr, S. Gomez, and W. G. Graham, "Discharge kinetics of inductively coupled oxygen plasmas: experiment and model," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 5, p. 055024, Oct. 2012.
- [172] S. Tinck and A. Bogaerts, "Computer simulations of an oxygen inductively coupled plasma used for plasma-assisted atomic layer deposition," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 1, p. 015008, Feb. 2011.
- [173] C. Seong Hwang and C. Y. Yoo, *Atomic Layer Deposition for Semiconductors*. 2014.
- [174] F. Lee, S. Marcus, E. Shero, G. Wilk, J. Swerts, J. W. Maes, T. Blomberg, A. Delabie, M. Gros-Jean, and E. Deloffre, "Atomic Layer Deposition: An Enabling Technology for Microelectronic Device Manufacturing," in *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, 2007. ASMC 2007. IEEE/SEMI, 2007*, pp. 359–365.
- [175] D. Muñoz-Rojas and J. MacManus-Driscoll, "Spatial atmospheric atomic layer deposition: a new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics," *Mater. Horiz.*, vol. 1, no. 3, p. 314, 2014.
- [176] J. P. McCullough, J. F. Messlerly, R. T. Moore, and S. S. Todd, "Trimethylaluminum: Thermodynamic Functions In The Solid And Liquid States, 0-380°K.; Vapor Pressure, Heat Of Vaporization, And Entropy In The Ideal Gas State 1," *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 3, pp. 677–679, Mar. 1963.
- [177] D. R. Stull, "Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 517–540, avril 1947.
- [178] S. B. S. Heil, P. Kudlacek, E. Langereis, R. Engeln, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "In situ reaction mechanism studies of plasma-assisted atomic layer deposition of Al_2O_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 13, p. 131505, Sep. 2006.
- [179] X. Li, Q. Chen, L. Sang, L. Yang, Z. Liu, and Z. Wang, "Atomic Layer Deposition Al_2O_3 Thin Films in Magnetized Radio Frequency Plasma Source," *Phys. Procedia*, vol. 18, pp. 100–106, Jan. 2011.

- [180] P. Laha, A. B. Panda, S. K. Mahapatra, P. K. Barhai, A. K. Das, and I. Banerjee, "Development of rf plasma sputtered Al₂O₃-TiO₂ multilayer broad band antireflecting coatings and its correlation with plasma parameters," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 2275–2282, Jan. 2012.
- [181] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, Aug. 2005.
- [182] T. Tynell and M. Karppinen, "Atomic layer deposition of ZnO: a review," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 4, p. 043001, Avr. 2014.
- [183] D. Kim, H. Kang, J.-M. Kim, and H. Kim, "The properties of plasma-enhanced atomic layer deposition (ALD) ZnO thin films and comparison with thermal ALD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 8, pp. 3776–3779, Fev. 2011.
- [184] J. Zhang, H. Yang, Q. Zhang, S. Dong, and J. K. Luo, "Structural, optical, electrical and resistive switching properties of ZnO thin films deposited by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 390–395, Oct. 2013.
- [185] H.-W. Huang, W.-C. Chang, S.-J. Lin, and Y.-L. Chueh, "Growth of controllable ZnO film by atomic layer deposition technique via inductively coupled plasma treatment," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 12, p. 124102, 2012.
- [186] S.-K. Kwon, D.-W. Kim, Y.-H. Jung, and B.-J. Lee, "Effect of process parameters on remote PEALD for highly transparent ZnO film growth," *J Korean Phys Soc*, vol. 55, pp. 999–1004, 2009.
- [187] P. C. Rowlette, C. G. Allen, O. B. Bromley, A. E. Dubetz, and C. A. Wolden, "Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Semiconductor Grade ZnO Using Dimethyl Zinc," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 15, no. 1–3, pp. 15–20, Mar. 2009.
- [188] S. M. Sultan, O. D. Clark, T. B. Masaud, Q. Fang, R. Gunn, M. M. A. Hakim, K. Sun, P. Ashburn, and H. M. H. Chong, "Remote plasma enhanced atomic layer deposition of ZnO for thin film electronic applications," *Microelectron. Eng.*, vol. 97, pp. 162–165, Sep. 2012.
- [189] M. A. Thomas and J. B. Cui, "Highly Tunable Electrical Properties in Undoped ZnO Grown by Plasma Enhanced Thermal-Atomic Layer Deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 6, pp. 3122–3128, juin 2012.
- [190] M. A. Thomas and J. Cui, "The Effects of an O₂ Plasma on the Optical Properties of Atomic Layer Deposited ZnO," *ECS Trans.*, vol. 45, no. 7, pp. 87–95, Avr. 2012.
- [191] T. Nam, C. W. Lee, H. J. Kim, and H. Kim, "Growth characteristics and properties of Ga-doped ZnO (GZO) thin films grown by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 295, pp. 260–265, Mar. 2014.
- [192] S. B. S. Heil, J. L. van Hemmen, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Reaction mechanisms during plasma-assisted atomic layer deposition of metal oxides: A case study for Al₂O₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 10, p. 103302, Mai 2008.
- [193] N. Barreau, "Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics," *Sol. Energy*, vol. 83, no. 3, pp. 363–371, Mar. 2009.
- [194] M. A. Mughal, R. Engelken, and R. Sharma, "Progress in indium (III) sulfide (In₂S₃) buffer layer deposition techniques for CIS, CIGS, and CdTe-based thin film solar cells," *Sol. Energy*, vol. 120, pp. 131–146, Oct. 2015.
- [195] N. Rampersadh, "Rietveld refinement of In₂S₃ using neutron and x-ray powder diffraction data.," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 350, no. 1–3, pp. E383–E385, Jul. 2004.
- [196] T. Asikainen, M. Ritala, and M. Leskelä, "Growth of In₂S₃ thin films by atomic layer epitaxy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 82–83, pp. 122–125, décembre 1994.
- [197] E. . Yousfi, B. Weinberger, F. Donsanti, P. Cowache, and D. Lincot, "Atomic layer deposition of zinc oxide and indium sulfide layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 29–32, May 2001.
- [198] F. Donsanti, "Comparaison de procédés de dépôt de couches minces semiconductrices à partir de précurseurs organométalliques : cas des réacteurs à flux alternés en phase vapeur (ALCVD) et réacteur plasma diode hors équilibre (PACVD).," Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, France, 2003.
- [199] J. Sterner, J. Malmström, and L. Stolt, "Study on ALD In₂S₃/Cu(In,Ga)Se₂ interface formation," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 13, no. 3, pp. 179–193, Mai 2005.
- [200] R. F. McCarthy, M. S. Weimer, J. D. Emery, A. S. Hock, and A. B. F. Martinson, "Oxygen-Free Atomic Layer Deposition of Indium Sulfide," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, juillet 2014.
- [201] S. Spiering, A. Eicke, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, and D. Lincot, "Large-area Cd-free CIGS solar modules with In₂S₃ buffer layer deposited by ALCVD," *Thin Solid Films*, vol. 451–452, pp. 562–566, Mar. 2004.

- [202] D. Abou-Ras, D. Rudmann, G. Kostorz, S. Spiering, M. Powalla, and A. N. Tiwari, "Microstructural and chemical studies of interfaces between Cu(In,Ga)Se₂ and In₂S₃ layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 8, p. 084908, 2005.
- [203] C. Bugot, N. Schneider, D. Lincot, and F. Donsanti, "Synthesis of indium oxo-sulfide films by atomic layer deposition: The essential role of plasma enhancement," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 750–757, Nov. 2013.
- [204] Spiering, S., Kessler, F., and Wischmann, W., "Indium Sulphide Buffer Layers by In-Line Evaporation for CIGS Thin Film Devices," 2011.
- [205] S. Spiering, S. Paetel, F. Kessler, M. Igalson, and H. Abdel Maksoud, "Copper variation in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with indium sulphide buffer layer," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 328–331, 2015.
- [206] A. Strohm, L. Eisenmann, R. K. Gebhardt, A. Harding, T. Schlötzer, D. Abou-Ras, and H. W. Schock, "ZnO/In_xSy/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells fabricated by coherent heterojunction formation," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 162–167, juin 2005.
- [207] F. Mesa, W. Chamorro, and M. Hurtado, "Optical and structural study of In₂S₃ thin films growth by co-evaporation and chemical bath deposition (CBD) on Cu₃BiS₃," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 38–42, Sep. 2015.
- [208] N. Barreau, S. Marsillac, D. Albertini, and J. C. Bernede, "Structural, optical and electrical properties of β-In₂S_{3-3x}O_{3x} thin films obtained by PVD," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 331–334, Feb. 2002.
- [209] F. Couzinié-Devy, L. Arzel, N. Barreau, C. Guillot-Deudon, S. Harel, A. Lafond, and J. Kessler, "Characterization of (In_{1-x}Al_x)₂S₃ thin films grown by co-evaporation," *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 4, pp. 502–506, Feb. 2010.
- [210] D. Hariskos, R. Menner, S. Spiering, A. Eicke, M. Powalla, K. Ellmar, M. Oertel, and B. Dimmler, "In₂S₃ buffer layer deposited by magnetron sputtering for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," in *Proc. Solar Energy Conference*, 2004.
- [211] T. Sall, A. Nafidi, B. M. Soucase, M. Mollar, B. Hartitti, and M. Fahoome, "Synthesis of In₂S₃ thin films by spray pyrolysis from precursors with different [S]/[In] ratios," *J. Semicond.*, vol. 35, no. 6, p. 063002, Jun. 2014.
- [212] M. H. Z. Maha, M.-M. Bagheri-Mohagheghi, H. Azimi-Juybari, and M. Shokooh-Saremi, "The structural, thermoelectric and photoconductive properties of sulfur doped In₂O₃ thin films prepared by spray pyrolysis," *Phys. Scr.*, vol. 86, no. 5, p. 055701, Nov. 2012.
- [213] C. H. Huang, S. S. Li, W. N. Shafarman, C. H. Chang, E. S. Lambers, L. Rieth, J. W. Johnson, S. Kim, B. J. Stanbery, T. J. Anderson, and P. H. Holloway, "Study of Cd-free buffer layers using In_x(OH,S)_y on CIGS solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 69, no. 2, pp. 131–137, Sep. 2001.
- [214] W. Vallejo, C. Quiñones, and G. Gordillo, "A comparative study of thin films of Zn(O;OH)S and In(O;OH)S deposited on CuInS₂ by chemical bath deposition method," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 4, pp. 573–578, Apr. 2012.
- [215] B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, and J. Klaer, "Study of CuInS₂/buffer/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS-In₂S₃ buffer layers," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6036–6040, May 2007.
- [216] N. Naghavi, E. Chassaing, M. Bouttemy, G. Rocha, G. Renou, E. Leite, A. Etcheberry, and D. Lincot, "Electrodeposition of In₂S₃ buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 155–160, Jan. 2011.
- [217] P. Genevée, F. Donsanti, G. Renou, and D. Lincot, "Study of Growth Mechanism and Properties of Zinc Indium Sulfide Thin Films Deposited by Atomic Layer Chemical Vapor Deposition over the Entire Range of Composition," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 17197–17205, Sep. 2011.
- [218] R. Hill, "Energy-gap variations in semiconductor alloys," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 7, no. 3, p. 521, Feb. 1974.
- [219] T. Asikainen, "Growth of In₂O₃ Thin Films by Atomic Layer Epitaxy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 11, p. 3210, 1994.
- [220] J. W. Elam, J. A. Libera, and J. N. Hryn, "Indium Oxide ALD Using Cyclopentadienyl Indium and Mixtures of H₂O and O₂," *ECS Trans.*, vol. 41, no. 2, pp. 147–155, Oct. 2011.
- [221] D.-J. Lee, J.-Y. Kwon, J. I. Lee, and K.-B. Kim, "Self-Limiting Film Growth of Transparent Conducting In₂O₃ by Atomic Layer Deposition using Trimethylindium and Water Vapor," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 31, pp. 15384–15389, Aug. 2011.
- [222] A. . Ott, J. . Johnson, J. . Klaus, and S. . George, "Surface chemistry of In₂O₃ deposition using In(CH₃)₃ and H₂O in a binary reaction sequence," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 112, pp. 205–215, Mar. 1997.
- [223] O. Nilsen, R. Balasundaraprabhu, E. V. Monakhov, N. Muthukumarasamy, H. Fjellvåg, and B. G. Svensson, "Thin films of In₂O₃ by atomic layer deposition using In(acac)₃," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 23, pp. 6320–6322, Oct. 2009.

- [224] M. Gebhard, M. Hellwig, H. Parala, K. Xu, M. Winter, and A. Devi, "Indium-tris-guanidates: a promising class of precursors for water assisted atomic layer deposition of In_2O_3 thin films," *Dalton Trans.*, 2014.
- [225] W. J. Maeng, D.-W. Choi, J. Park, and J.-S. Park, "Indium oxide thin film prepared by low temperature atomic layer deposition using liquid precursors and ozone oxidant," *J. Alloys Compd.*, vol. 649, pp. 216–221, Nov. 2015.
- [226] D. Kim, T. Nam, J. Park, J. Gatineau, and H. Kim, "Growth characteristics and properties of indium oxide and indium-doped zinc oxide by atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 587, pp. 83–87, juillet 2015.
- [227] P. Genevée, F. Donsanti, N. Schneider, and D. Lincot, "Atomic layer deposition of zinc indium sulfide films: Mechanistic studies and evidence of surface exchange reactions and diffusion processes," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 31, no. 1, p. 01A131, Jan. 2013.
- [228] Z.-H. Li, E.-S. Cho, and S. J. Kwon, "Mg-doped ZnO thin films deposited by the atomic layer chemical vapor deposition for the buffer layer of CIGS solar cell," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 97–103, Sep. 2014.
- [229] M. Kapilashrami, C. X. Kronawitter, T. Törndahl, J. Lindahl, A. Hultqvist, W.-C. Wang, C.-L. Chang, S. S. Mao, and J. Guo, "Soft X-ray characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ electronic structure for thin film photovoltaics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 29, pp. 10154–10159, Jul. 2012.
- [230] M. Lindblad, L. P. Lindfors, and T. Suntola, "Preparation of Ni/ Al_2O_3 catalysts from vapor phase by atomic layer epitaxy," *Catal. Lett.*, vol. 27, no. 3–4, pp. 323–336, Sep. 1994.
- [231] A. Rautiainen, M. Lindblad, L. B. Backman, and R. L. Puurunen, "Preparation of silica-supported cobalt catalysts through chemisorption of cobalt(ii) and cobalt(iii) acetylacetonate," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 11, pp. 2466–2472, May 2002.
- [232] J. C. Kevlin, M. G. White, and M. B. Mitchell, "Preparation and characterization of supported mononuclear metal complexes as model catalysts," *Langmuir*, vol. 7, no. 6, pp. 1198–1205, 1991.
- [233] I. V. Babich, Y. V. Plyuto, A. D. Van Langeveld, and J. A. Moulijn, "Role of the support nature in chemisorption of Ni(acac)₂ on the surface of silica and alumina," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 115, no. 3, pp. 267–272, juillet 1997.
- [234] R. L. Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, p. 121301, Jun. 2005.
- [235] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen, "Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 2, p. 021301, 2013.
- [236] J. Musschoot, D. Deduytsche, H. Poelman, J. Haemers, R. L. Van Meirhaeghe, S. Van den Berghe, and C. Detavernier, "Comparison of Thermal and Plasma-Enhanced ALD/CVD of Vanadium Pentoxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 7, p. P122, 2009.
- [237] J. Kim, S. Kim, H. Kang, J. Choi, H. Jeon, M. Cho, K. Chung, S. Back, K. Yoo, and C. Bae, "Composition, structure, and electrical characteristics of HfO_2 gate dielectrics grown using the remote- and direct-plasma atomic layer deposition methods," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 9, p. 094504, Nov. 2005.
- [238] D. Marinov, "Adsorption réactive des molécules et radicaux sur des surfaces sous exposition plasma," Ecole Polytechnique X, 2012.
- [239] C. Bugot, N. Schneider, M. Bouttemy, A. Etcheberry, D. Lincot, and F. Donsanti, "Study of atomic layer deposition of indium oxy-sulfide films for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 340–344, Mai 2015.
- [240] P. Tristant, Z. Ding, Q. B. Trang Vinh, H. Hidalgo, J. L. Jauberteau, J. Desmaison, and C. Dong, "Microwave plasma enhanced CVD of aluminum oxide films: OES diagnostics and influence of the RF bias," *Thin Solid Films*, vol. 390, no. 1–2, pp. 51–58, juin 2001.
- [241] C. A. Wolden, "The Role of Oxygen Dissociation in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide from Oxygen and Diethyl Zinc," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 25, no. 2, pp. 169–192, Avr. 2005.
- [242] D. Brion, "Etude par spectroscopie de photoelectrons de la dégradation superficielle de FeS_2 , CuFeS_2 , ZnS et PbS à l'air et dans l'eau," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 133–152, juin 1980.
- [243] C. Kaufmann, P. J. Dobson, S. Neve, W. Bohne, J. Klaer, R. Klenk, C. Pettenkofer, J. Rohrich, R. Scheer, and U. Storkel, "Growth analysis of chemical bath deposited $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ films as buffer layers for CuInS_2 thin film solar cells," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*, 2000, pp. 688–691.
- [244] G. E. McGuire, G. K. Schweitzer, and T. A. Carlson, "Core electron binding energies in some Group IIIA, VB, and VIB compounds," *Inorg. Chem.*, vol. 12, no. 10, pp. 2450–2453, Oct. 1973.
- [245] L. Ley and M. Cardona, *Photoemission in Solids II Case Studies*. Berlin: Springer Berlin, 2014.
- [246] Bayon, Maffiote, C, and Herrero, J, "Chemical bath deposition of indium hydroxy sulphide thin films: process and XPS characterization," *Thin Solid Films*, vol. 353, pp. 100–107, 1999.
- [247] K.-Y. Pan, L.-D. Lin, L.-W. Chang, and H. C. Shih, "Studies on the optoelectronic properties of the thermally evaporated tin-doped indium oxide nanostructures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, pp. 12–18, mai 2013.

- [248] Y.-C. Park, Y.-S. Kim, H.-K. Seo, S. G. Ansari, and H.-S. Shin, "ITO thin films deposited at different oxygen flow rates on Si (100) using the PEMOCVD method," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 161, no. 1, pp. 62–69, 2002.
- [249] W. Kowbel and C. H. Shan, "The mechanism of fiber—matrix interactions in carbon—carbon composites," *Carbon*, vol. 28, no. 2, pp. 287–299, 1990.
- [250] D.-G. Kim, S. Lee, D.-H. Kim, G.-H. Lee, and M. Isshiki, "Temperature dependence of the microstructure and resistivity of indium zinc oxide films deposited by direct current magnetron reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 8, pp. 2045–2049, février 2008.
- [251] W. J. Dong, G. H. Jung, and J.-L. Lee, "Solution-processed-MoO₃ hole extraction layer on oxygen plasma-treated indium tin oxide in organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 116, pp. 94–101, Sep. 2013.
- [252] K. H. Lee, "Mechanism for the increase of indium-tin-oxide work function by O[_{sub}2] inductively coupled plasma treatment," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, p. 586, 2004.
- [253] B. Zhou, A. V. Rogachev, Z. Liu, D. G. Piliptsou, H. Ji, and X. Jiang, "Effects of oxygen/argon ratio and annealing on structural and optical properties of ZnO thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 15, pp. 5759–5764, May 2012.
- [254] K. Kishi and S. Ikeda, "X-ray photoelectron spectroscopic study of acetylacetonate adsorbed on evaporated iron and nickel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 37–48, mai 1980.
- [255] J. D. Wnuk, J. M. Gorham, S. G. Rosenberg, W. F. van Dorp, T. E. Madey, C. W. Hagen, and D. H. Fairbrother, "Electron beam irradiation of dimethyl-(acetylacetonate) gold(III) adsorbed onto solid substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p. 054301, 2010.
- [256] Q. Ma and F. Zaera, "Chemistry of Cu(acac)₂ on Ni(110) and Cu(110) surfaces: Implications for atomic layer deposition processes," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 31, no. 1, p. 01A112, 2013.
- [257] A. Bykov, A. Turgambaeva, I. Igumenov, and P. Semyannikov, "Mass-Spectrometric Study of Thermolysis Mechanism of Metal Acetylacetonates Vapor," *J. Phys. Iv*, vol. 5, no. C5, pp. 191–197, Jun. 1995.
- [258] H. L. Nigg and R. I. Masel, "Temperature-programmed desorption study of the etching of Ni(110) with 2,4-pentanedione," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, no. 4, pp. 2581–2584, Jul. 1998.
- [259] F. Zaera, "The surface chemistry of thin film atomic layer deposition (ALD) processes for electronic device manufacturing," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 30, p. 3521, 2008.
- [260] B.-O. Cho, S. Lao, L. Sha, and J. P. Chang, "Spectroscopic study of plasma using zirconium tetra-tert-butoxide for the plasma enhanced chemical vapor deposition of zirconium oxide," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 19, no. 6, p. 2751, 2001.
- [261] E. B. Yousfi, T. Asikainen, V. Pietu, P. Cowache, M. Powalla, and D. Lincot, "Cadmium-free buffer layers deposited by atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 183–186, 2000.
- [262] C. Platzer-Bjorkman, J. Kessler, and L. Stolt, *Atomic layer deposition of Zn(O,S) buffer layers for high efficiency Cu(In,Ga)Se-2 solar cells*. Tokyo: Wcpec-3 Organizing Committee, 2003.
- [263] B. W. Sanders and A. Kitai, "Zinc oxysulfide thin films grown by atomic layer deposition," *Chem. Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 1005–1011, 1992.
- [264] K. Nakashima, T. Kumazawa, T. Kobayashi, T. Mise, and T. Nakada, "Wide-Gap Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with Zn(O,S) Buffer Layers Prepared by Atomic Layer Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 10NC15, Oct. 2012.
- [265] G.-R. Uhm, S. Y. Jang, Y. H. Jeon, H. K. Yoon, and H. Seo, "Optimized electronic structure of a Cu(In,Ga)Se₂ solar cell with atomic layer deposited Zn(O,S) buffer layer for high power conversion efficiency," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 53, p. 28111, 2014.
- [266] S. Merdes, F. Ziem, T. Lavrenko, T. Walter, I. Lauermann, M. Klingsporn, S. Schmidt, F. Hergert, and R. Schlattmann, "Above 16% efficient sequentially grown Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells with atomic layer deposited Zn(O,S) buffers: CIGS_{Se}-based solar cells with atomic layer deposited Zn(O,S) buffers," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, no. 11, pp. 1493–1500, Jan. 2015.
- [267] J. R. Bakke, J. T. Tanskanen, C. Hägglund, T. A. Pakkanen, and S. F. Bent, "Growth characteristics, material properties, and optical properties of zinc oxysulfide films deposited by atomic layer deposition," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 30, no. 1, p. 01A135, 2012.
- [268] H. Hejin Park, R. Heasley, and R. G. Gordon, "Atomic layer deposition of Zn(O,S) thin films with tunable electrical properties by oxygen annealing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 13, p. 132110, 2013.
- [269] H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D. M. Hofmann, A. Polity, B. K. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Börger, K.-D. Becker, V. A. Tikhomirov, and K. Jug, "Anionic and cationic substitution in ZnO," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 37, no. 2–3, pp. 153–172, décembre 2009.
- [270] Solid State, *Wurtzite polyhedra- Public*. 2006.
- [271] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, "Defects in ZnO," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, p. 071101, 2009.

- [272] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov, "Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 4, p. 045504, Jan. 2002.
- [273] C. Platzer-Björkman, J. Lu, J. Kessler, and L. Stolt, "Interface study of CuInSe₂/ZnO and Cu(In,Ga)Se₂/ZnO devices using ALD ZnO buffer layers," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 321–325, mai 2003.
- [274] U. Malm, J. Malmström, C. Platzer-Björkman, and L. Stolt, "Determination of dominant recombination paths in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with ALD–ZnO buffer layers," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 208–212, juin 2005.
- [275] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler, and L. Stolt, "Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 4, p. 044506, 2006.
- [276] C. Bugot, N. Schneider, M. Jubault, D. Lincot, and F. Donsanti, "Temperature effect on zinc oxysulfide-Zn(O,S) films synthesized by atomic layer deposition for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 33, no. 1, p. 01A151, Jan. 2015.
- [277] D. A. Johnston, M. H. Carletto, K. T. R. Reddy, I. Forbes, and R. W. Miles, "Chemical bath deposition of zinc sulfide based buffer layers using low toxicity materials," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 102–106, février 2002.
- [278] R. N. Bhattacharya and K. Ramanathan, "Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 679–683, Dec. 2004.
- [279] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, N. Allsop, I. Laueremann, H.-W. Schock, and M. C. Lux-Steiner, "Formation of a ZnS/Zn(S,O) bilayer buffer on CuInS₂ thin film solar cell absorbers by chemical bath deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 12, p. 123503, 2006.
- [280] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, R. Sáez-Araoz, T. Kropp, L. Weinhardt, C. Heske, H.-W. Schock, C.-H. Fischer, and M. C. Lux-Steiner, "The electronic structure of the [Zn(S,O)/ZnS]/CuInS₂ heterointerface – Impact of post-annealing," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 433, no. 1–3, pp. 71–74, décembre 2006.
- [281] P. Chelvanathan, Y. Yusoff, F. Haque, M. Akhtaruzzaman, M. M. Alam, Z. A. Alotman, M. J. Rashid, K. Sopian, and N. Amin, "Growth and characterization of RF-sputtered ZnS thin film deposited at various substrate temperatures for photovoltaic application," *Appl. Surf. Sci.*
- [282] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Krämer, and C. Wang, "Structural properties and bandgap bowing of ZnO_{1-x}S_x thin films deposited by reactive sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 21, pp. 4929–4931, Nov. 2004.
- [283] H. L. Pan, T. Yang, B. Yao, R. Deng, R. Y. Sui, L. L. Gao, and D. Z. Shen, "Characterization and properties of ZnO_{1-x}S_x alloy films fabricated by radio-frequency magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 14, pp. 4621–4625, mai 2010.
- [284] V. Khomyak, I. Shteplyuk, V. Khranovskyy, and R. Yakimova, "Band-gap engineering of ZnO_{1-x}S_x films grown by rf magnetron sputtering of ZnS target," *Vacuum*, vol. 121, pp. 120–124, Nov. 2015.
- [285] Y. He, L. Zhang, L. Wang, M. Li, X. Shang, X. Liu, Y. Lu, and B. K. Meyer, "Structural and optical properties of single-phase ZnO_{1-x}S_x alloy films epitaxially grown by pulsed laser deposition," *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pp. 369–373, février 2014.
- [286] R. R. Thankalekshmi and A. C. Rastogi, "Structure and optical band gap of ZnO_{1-x}S_x thin films synthesized by chemical spray pyrolysis for application in solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 6, p. 063708, Sep. 2012.
- [287] T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa, "Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with controlled conduction band offset of window/Cu(In,Ga)Se₂ layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 12, pp. 8327–8330, Jun. 2001.
- [288] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, A. Hultqvist, J. Kessler, and M. Edoff, "Optimization of ALD-(Zn,Mg)O buffer layers and (Zn,Mg)O/Cu(In,Ga)Se₂ interfaces for thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6024–6027, mai 2007.
- [289] T. Törndahl, C. Platzer-Björkman, J. Kessler, and M. Edoff, "Atomic layer deposition of Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 15, no. 3, pp. 225–235, mai 2007.
- [290] C.-S. Lee, S. Kim, Y.-M. Shin, B. G. Park, B. T. Ahn, and H. Kwon, "Performance improvement in Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by modifying the electronic structure of the ZnMgO buffer layer," *RSC Adv.*, Aug. 2014.
- [291] A. Hultqvist, M. Edoff, and T. Törndahl, "Evaluation of Zn_xSn_{1-x}O buffer layers for CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 4, pp. 478–481, juin 2011.
- [292] J. Lindahl, J. T. Wätjen, A. Hultqvist, T. Ericson, M. Edoff, and T. Törndahl, "The effect of Zn_{1-x}Sn_xO_y buffer layer thickness in 18.0% efficient Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 21, no. 8, pp. 1588–1597, décembre 2013.

- [293] A. Hultqvist, C. Platzer-Björkman, U. Zimmermann, M. Edoff, and T. Törndahl, "Growth kinetics, properties, performance, and stability of atomic layer deposition Zn-Sn-O buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 7, pp. 883–891, 2012.
- [294] J. D. Perkins, J. A. del Cueto, J. L. Alleman, C. Warm Singh, B. M. Keyes, L. M. Gedvilas, P. A. Parilla, B. To, D. W. Readey, and D. S. Ginley, "Combinatorial studies of Zn-Al-O and Zn-Sn-O transparent conducting oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 411, no. 1, pp. 152–160, mai 2002.
- [295] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, and H. Sato, "Highly Transparent and Conductive Zinc-Stannate Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 12A, p. L1693, Dec. 1994.
- [296] A. Short, L. Jewell, S. Doshay, C. Church, T. Keiber, F. Bridges, S. Carter, and G. Alers, "Atomic layer deposition of zinc sulfide with Zn(TMHD)₂," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 31, no. 1, p. 01A138, 2013.
- [297] J. R. Bakke, J. S. King, H. J. Jung, R. Sinclair, and S. F. Bent, "Atomic layer deposition of ZnS via in situ production of H₂S," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, pp. 5400–5408, juillet 2010.
- [298] E. B. Yousfi, "Etude de la croissance de couches minces d'oxydes (ZnO, Al₂O₃) et de sulfures (ZnS, In₂S₃) par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALE): Etude par microgravimétrie à quartz et application à la réalisation des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, France, 2000.
- [299] R. . Weast and M. . Astle, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. Boca Raton, Fla.: The CRC Press, 1982.
- [300] T. Zschechel, W. Wisniewski, A. Gebhardt, and C. Rüssel, "Mechanisms Counteracting the Growth of Large Grains in Industrial ZnS Grown by Chemical Vapor Deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 1, pp. 394–400, Jan. 2014.
- [301] S. Siebentritt, N. Papathanasiou, J. Albert, and M. C. Lux-Steiner, "Stability of surfaces in the chalcopyrite system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 15, p. 151919, Apr. 2006.
- [302] C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, and M. Edoff, "Strong Valence-Band Offset Bowing of ZnO_{1-x}S_x Enhances p-Type Nitrogen Doping of ZnO-like Alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 14, p. 146403, Oct. 2006.
- [303] T. Minemoto, A. Okamoto, and H. Takakura, "Sputtered ZnO-based buffer layer for band offset control in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7568–7571, août 2011.
- [304] J. T. Tanskanen, J. R. Bakke, S. F. Bent, and T. A. Pakkanen, "ALD Growth Characteristics of ZnS Films Deposited from Organozinc and Hydrogen Sulfide Precursors," *Langmuir*, vol. 26, no. 14, pp. 11899–11906, Jul. 2010.
- [305] A. Yamada, B. Sang, and M. Konagai, "Atomic layer deposition of ZnO transparent conducting oxides," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 112, pp. 216–222, Mar. 1997.
- [306] H. Makino, A. Miyake, T. Yamada, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, "Influence of substrate temperature and Zn-precursors on atomic layer deposition of polycrystalline ZnO films on glass," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 10, pp. 3138–3142, Mar. 2009.
- [307] E. Janocha and C. Pettenkofer, "ALD of ZnO using diethylzinc as metal-precursor and oxygen as oxidizing agent," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 23, pp. 10031–10035, Sep. 2011.
- [308] Z. Baji, Z. Lábadi, Z. E. Horváth, M. Fried, B. Szentpáli, and I. Bársony, "Temperature dependent in situ doping of ALD ZnO," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 105, no. 1, pp. 93–99, Jun. 2011.
- [309] I. V. Rogozin, A. N. Georgobiani, M. B. Kotlyarevsky, and V. I. Demin, "Properties of epitaxial ZnO:P films," *Inorg. Mater.*, vol. 49, no. 3, pp. 272–277, Mar. 2013.
- [310] M. J. Griffith, M. James, G. Triani, P. Wagner, G. G. Wallace, and D. L. Officer, "Determining the Orientation and Molecular Packing of Organic Dyes on a TiO₂ Surface Using X-ray Reflectometry," *Langmuir*, vol. 27, no. 21, pp. 12944–12950, Nov. 2011.
- [311] N. Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre : Processus irréversibles linéaires*. Les Ulis France; Paris: EDP Sciences, 2007.
- [312] Z. Qiao, C. Agashe, and D. Mergel, "Dielectric modeling of transmittance spectra of thin ZnO:Al films," *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, pp. 520–525, février 2006.
- [313] I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Optical properties of transparent and heat-reflecting indium tin oxide films: The role of ionized impurity scattering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 8, p. 721, 1984.
- [314] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent conductors—A status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, avril 1983.
- [315] Steinhauser, "Low Pressure Chemical Vapor Deposited Zinc Oxide for Silicon Thin Film Solar Cells," Université de Neuchâtel, 2008.
- [316] S. Aydogu, O. Sendil, and M. B. Coban, "The optical and structural properties of ZnO thin films deposited by the spray pyrolysis technique," *Chin. J. Phys.*, vol. 50, no. 1, pp. 89–100, 2012.

- [317] M. Caglar, Y. Caglar, S. Aksoy, and S. Ilcan, "Temperature dependence of the optical band gap and electrical conductivity of sol-gel derived undoped and Li-doped ZnO films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 16, pp. 4966–4971, juin 2010.
- [318] P. B. Allen and V. Heine, "Theory of the temperature dependence of electronic band structures," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 9, no. 12, p. 2305, 1976.
- [319] S. E. Potts, H. B. Profijt, R. Roelofs, and W. M. Kessels, "Room-Temperature ALD of Metal Oxide Thin Films by Energy-Enhanced ALD," *Chem. Vap. Depos.*, 2013.
- [320] H. Kim and I.-K. Oh, "Review of plasma-enhanced atomic layer deposition: Technical enabler of nanoscale device fabrication," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 3S2, p. 03DA01, Jan. 2014.
- [321] W.-J. Maeng, J.-W. Lee, J.-M. Myoung, and H. Kim, "Comparative studies of atomic layer deposition and plasma-enhanced atomic layer deposition Ta₂O₅ and the effects on electrical properties of in situ nitridation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 5S, p. 3224, 2007.
- [322] H. H. Li, "Refractive Index of ZnS, ZnSe, and ZnTe and Its Wavelength and Temperature Derivatives," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 13, no. 1, pp. 103–150, Jan. 1984.
- [323] J. Lindahl, J. T. Wätjen, A. Hultqvist, T. Ericson, M. Edoff, and T. Törndahl, "The effect of Zn_{1-x}Sn_xO_y buffer layer thickness in 18.0% efficient Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: Effect of Zn_{1-x}Sn_xO_y buffer layer thickness in CIGS solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 21, no. 8, pp. 1588–1597, Dec. 2013.
- [324] C. H. Lin, H. L. Wang, and M. H. Hon, "Preparation and characterization of aluminum oxide films by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 90, no. 1, pp. 102–106, 1997.
- [325] M. C. Ntsama-Etoundi, J. Desmaison, P. Tristant, and C. Tixier, "Remote microwave plasma enhanced chemical vapour deposition of alumina on metallic substrates," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 120, pp. 233–237, 1999.
- [326] S. Spiering, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, and D. Lincot, "Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar modules with In₂S₃ buffer layer by ALCVD," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 359–363, mai 2003.
- [327] D. Abou-Ras, D. Rudmann, G. Kostorz, S. Spiering, M. Powalla, and A. N. Tiwari, "Microstructural and chemical studies of interfaces between Cu(In,Ga)Se₂ and In₂S₃ layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 8, p. 084908, 2005.
- [328] A. Hultqvist, C. Platzer-Björkman, E. Coronel, and M. Edoff, "Experimental investigation of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂/Zn(O_{1-z}S_z) solar cell performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 497–503, février 2011.
- [329] S. Merdes, V. Malinen, F. Ziem, I. Lauermann, M. Schüle, F. Stober, F. Hergert, N. Papathanasiou, and R. Schlattmann, "Zn(O,S) buffer prepared by atomic layer deposition for sequentially grown Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cells and modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 126, pp. 120–124, juillet 2014.
- [330] M. Gloeckler and J. R. Sites, "Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 241–245, juin 2005.
- [331] M. Topič, F. Smole, and J. Furlan, "Examination of blocking current-voltage behaviour through defect chalcopyrite layer in ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂/Mo solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 49, no. 1–4, pp. 311–317, décembre 1997.
- [332] A. O. Pudov, J. R. Sites, M. A. Contreras, T. Nakada, and H.-W. Schock, "CIGS J–V distortion in the absence of blue photons," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 273–278, juin 2005.
- [333] S. Sharbati and J. R. Sites, "Impact of the Band Offset for n-Zn(O,S)/p-Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, no. 2, pp. 697–702, Mar. 2014.
- [334] E. Janocha, A. Hofmann, and C. Pettenkofer, "Interface formation of CuInSe₂ (112) and ZnO deposited by atomic layer deposition," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 93, pp. 72–76, Dec. 2013.
- [335] A. Hofmann, E. Janocha, F. Kelleter, and C. Pettenkofer, "Composition at the CuInSe₂/ZnO interface: Copper depletion induced by diethyl-zinc: Composition at the CuInSe₂-ZnO interface," *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, no 9, pp. 1966–1971, 2014.
- [336] T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo, and A. Kunioka, "Effects of Sodium on Cu(In, Ga)Se₂-Based Thin Films and Solar Cells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 2R, p. 732, Feb. 1997.
- [337] W. Hubert and A. Duggal, "The renaissance of CdTe based Photovoltaics," *GE Glob. Res.*, Aug. 2014.
- [338] W. Xia, J. A. Welt, H. Lin, H. N. Wu, M. H. Ho, and C. W. Tang, "Fabrication of Cd_{1-x}Zn_xS films with controllable zinc doping using a vapor zinc chloride treatment," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2113–2118, décembre 2010.
- [339] M. S. Hossain, N. Amin, N. R. Hamzah, M. M. Aliyu, M. A. Matin, T. Razykov, and K. Sopian, "Investigation of buffer layers, front and back contacts for Zn_xCd_{1-x}S/CdTe photovoltaic," in *2011 IEEE First Conference on Clean Energy and Technology (CET)*, 2011, pp. 237–241.
- [340] N. Sakai, H. Hiroi, and H. Sugimoto, "Development of Cd-free buffer layer for Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, pp. 003654–003657.

- [341] T. Ericson, J. J. Scragg, A. Hultqvist, J. T. Watjen, P. Szaniawski, T. Torndahl, and C. Platzer-Bjorkman, "Zn(O, S) Buffer Layers and Thickness Variations of CdS Buffer for CuZnSnS Solar Cells," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, no. 1, pp. 465–469, Jan. 2014.
- [342] C. Yan, F. Liu, N. Song, B. K. Ng, J. A. Stride, A. Tadich, and X. Hao, "Band alignments of different buffer layers (CdS, Zn(O,S), and In₂S₃) on Cu₂ZnSnS₄," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 17, p. 173901, Apr. 2014.
- [343] S. G. Kumar and K. S. R. K. Rao, "Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 45–102, Dec. 2013.
- [344] C. S. (Charles S. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of metals : crystallographic methods, principles and data / C.S. Barrett, T.B. Massalski*. Oxford ; New York: Pergamon, 1980.
- [345] Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, and Y. Kuwano, "Interference-Free Determination of the Optical Absorption Coefficient and the Optical Gap of Amorphous Silicon Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. Part 1, No. 5, pp. 1008–1014, May 1991.
- [346] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Corporation, 1971.
- [347] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, Jan. 1968.
- [348] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 17, no. 13, pp. 911–926, décembre 1991.
- [349] F. Oliva, C. Broussillou, M. Annibalano, N. Frederich, P. P. Grand, A. Roussy, P. Collot, and S. Bodnar, "Formation mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells prepared from electrodeposited precursors," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 127–132, mai 2013.
- [350] D. G. Ch. Köble, "The role of undoped ZnO in CuInS₂ based thin film solar modules." in 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany

