

# Les procédés plasmas basse pression dans la filière CIGS

Marie-Paule Besland

Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, UMR CNRS 6502  
2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France.  
courriel : [marie-paule.besland@cnr-imm.fr](mailto:marie-paule.besland@cnr-imm.fr)

Le développement de nouvelles fonctionnalités ou leur optimisation dépendent pour partie de la découverte de nouveaux matériaux fonctionnels. Néanmoins, avant d'envisager tout développement de matériaux fonctionnels pour des dispositifs, deux défis majeurs doivent être relevés. Le premier est un défi technologique : obtenir ces matériaux actifs et fonctionnels sous la forme de couches minces. Le deuxième défi relève d'une démarche de recherche : retrouver les propriétés fonctionnelles du matériau dans ces couches minces. Depuis plusieurs décennies, la pulvérisation magnétron est une technique de dépôt largement utilisée dans le domaine de la microélectronique. En outre, la pulvérisation magnétron permet de déposer des films bien cristallisés de matériaux conducteurs ou isolants, à basse température, sur de grandes surfaces, tout en contrôlant la composition du film et sa microstructure, et ce même dans le cas de matériaux complexes multi-éléments, tels que des ternaires ou quaternaires.

Notre équipe possède un savoir-faire développé au cours des dernières décennies dans le domaine des procédés assistés plasma pour le dépôt de matériaux et structures fonctionnelles multi-couches. Après le dépôt de matériaux diélectriques simples binaires, le dépôt d'oxydes ternaires et quaternaires a été développé [1] : oxydes ou nitrides [2], oxy-nitrides [3] ou matériau chalcogénure  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  en couches minces en procédé non-réactif ou réactif [4]. Forts de ce savoir-faire, nous développons actuellement le procédé de dépôt du matériau CIGSe (CIGS), matériau absorbeur de cellules solaires couches minces.

Avant de développer notre stratégie, nous reviendrons sur la genèse de cette technologie et les étapes clés de son développement. Ainsi, les premières cellules solaires à base de CIGS ont été fabriquées au début des années 70 [5], à partir de monocristaux de  $\text{CuInSe}_2$  (CISe) évaporés sur un substrat alumine/molybdène. Assez rapidement, la réalisation de couches minces de ce matériau ternaire est envisagée [6]. Avec un rendement de 9% au début des années 80, cette technologie a atteint récemment un rendement record de 20,8 % à l'échelle laboratoire [7]. Cette amélioration du rendement s'est faite par sauts technologiques successifs (figure 1) : ajout de la couche tampon CdS, ajout de l'élément Ga au sein de l'absorbeur, rôle de la diffusion du Na et récemment optimisation du procédé de dépôt. Passant d'un matériau ternaire à un quaternaire incluant un élément très volatil, on peut comprendre que l'optimisation du procédé de dépôt par pulvérisation ne soit pas triviale. Effectivement, le succès n'a pas été au rendez-vous des premières tentatives au début des années 90, tant les décharges de l'époque étaient énergétiques [8]. Par la suite, l'utilisation de la technique de pulvérisation a été réservée au dépôt des couches de contact arrière (Mo), couche tampon et fenêtre TCO en face avant [9]. Par contre, de nombreuses autres techniques ont été mises en œuvre pour élaborer l'absorbeur CIGS (figure 2) : sélénisation de précurseurs métalliques, électro-dépôt en solution ou co-évaporation [10]. Cette dernière technique donne accès à des rendements élevés proches de 20 % avec un record national détenu par des chercheurs nantais [11]. En 2010, suite aux évolutions majeures des décharges en termes de niveaux énergétiques, le procédé de pulvérisation est à nouveau considéré avec succès pour le dépôt du matériau absorbeur CIGS [12].

Depuis 2012, en collaboration avec la start-up *Crosslux\**, nous développons à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel le dépôt du matériau CIGSe en couches minces par pulvérisation RF d'une cible céramique quaternaire

Cu In Ga Se, suivi d'un recuit ex-situ sous atmosphère contrôlée. Nos premiers résultats montrent la possibilité de transférer la composition chimique de la cible et d'obtenir des couches cristallisées avec éventuellement une orientation cristalline préférentielle différente. De telles modifications structurales sont susceptibles de modifier les propriétés fonctionnelles et donc les performances de l'absorbeur. A ce stade, les performances des cellules solaires CIGS entièrement réalisées par pulvérisation restent à optimiser.

Sur la base d'exemple de réalisations du laboratoire, l'exposé mettra l'accent sur l'effet majeur de certains paramètres plasma sur la morphologie et/ou la nature des films déposés. Nous montrerons comment ces différences physico-chimiques et structurales peuvent modifier dans une large mesure les propriétés finales des films fonctionnels élaborés.

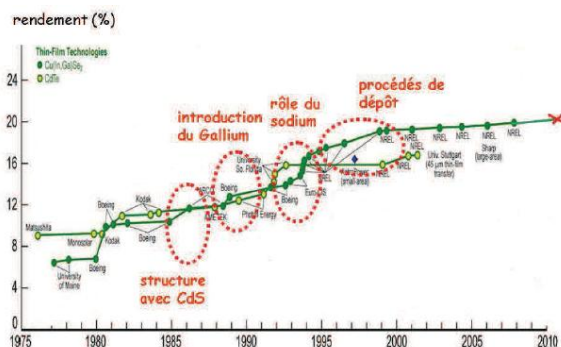


Figure 1 : Evolution des rendements de la technologie CIGSe depuis 1975.

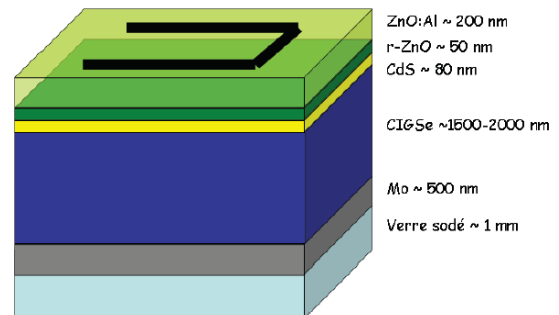


Figure 2 : Schéma standard d'une cellule solaire à base de CIGSe

*Illustrations thèse de doctorat - E. Léonard - Université de Nantes 2013*

## Références

- [1] MP Besland et al., 2006, Thin Solid Films, 495, 86 ; S. Salimy et al., 2013, ECS Solid State Lett., 2, Q1.
- [2] A. Karpinski, A. Ferrec et al., 2012, Solid Films, 520, 3609 ; C. Duquenne et al., 2008, J. Appl. Phys., 104, 1.
- [3] F. Challali, MP Besland et al., *Titanium oxynitride thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering: Effect of sputtering parameters on the films properties* (En préparation)
- [4] E. Souchier, M.P. Besland et al., 2013, Thin Solid Films 533, 54 ; J. Tranchant et al., 2013, ibid 533, 61 et 2014, J. Phys. D: Appl. Phys., 47, 065309.
- [5] W.N. Shafarman, L. Stolt, Handbook of Photovoltaic Science & Engineering, Editeurs A. Luque et S. Hegedus. John Wiley & Sons, Chapitre 13 (2003).
- [6] L. Kazmerski et al., 1976, Appl. Phys. Lett., 29, 268.
- [7] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla, 2014, Phys. Stat. Sol., RRL, 8, 219.
- [8] J. L. Hernández Rojas et al., 1992 Appl. Phys. Lett., 60, 1875.
- [9] N. Barreau, Solar Energy 83, 363 (2009); N. Naghavi et al., 2010, Prog. Photovolt: Res. Appl., 18, 411.
- [10] C. A. Wolden et al., 2011, J. Vac. Sci. Technol. A, 29, 030801.
- [11] N. Barreau et al., 2010, Acta Materialia, 58, 5572.
- [12] J. A. Frantz et al., 2011, Thin Solid Films 519, 7763 ; J. H. Shi et al., 2011 Prog. Photovolt: Res. Appl., 19, 160.

\* Crosslux SAS, ZI Rousset Peynier, 13106 Rousset cdx. Collaboration dans le cadre de deux contrats CIFRE R. Meunier (2012-2015) et S. Fabert (2013-2016).